

> Mesure des PCB et des dioxines dans les cours d'eau

Évaluation de l'adéquation de l'analyse sédimentaire et de l'échantillonnage passif en milieu aqueux pour détecter les sources d'émission

Chapitre 7, Annexe

Commande de la version complète: www.bafu.admin.ch/uw-1639-f

Table des matières

7	Annexes	4
7.1	Expériences réalisées dans un système de rigoles en complément de l'échantillonnage sur le terrain	4
7.1.1	Expérience n° 1 : vitesse d'écoulement et taux d'échantillonnage des capteurs de PCB	4
7.1.2	Expérience n° 2 : plage d'échantillonnage intégrative des membranes en PDMS	5
7.1.3	Expérience n° 3 : plage d'échantillonnage intégrative des membranes en PDMS	7
7.2	Études de cas – L'Aar	8
7.2.1	Situation dans l'Aar	8
7.2.2	Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de l'Aar	8
7.2.3	Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans l'Aar	23
7.3	Étude de cas – La Sarine	26
7.3.1	Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de la Sarine	27
7.3.2	Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans la Sarine	30
7.4	Étude de cas – La Birse	32
7.4.1	Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de la Birse	32
7.4.2	Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans la Birse	41
7.4.3	Mesures approfondies à l'aide de capteurs passifs à proximité de Choindez	44
7.4.4	Mesures approfondies à l'aide de capteurs passifs dans la Birse canalisée	51
7.4.5	Analyse des échantillons d'eau prélevés dans les conduites aboutissant dans le canal	52
7.4.6	Analyse approfondie des échantillons d'eau et des capteurs passifs issus du canal	55
7.4.7	Causes de la contamination aux PCB	59
7.4.8	Contrôle de l'efficacité des mesures prises pour réduire les rejets de PCB dans la Birse à l'aide de capteurs passifs en PDMS	60
7.4.9	Contrôle d'efficacité approfondi pour la Birse (juin/juillet 2012)	64
7.4.10	Contrôle d'efficacité approfondi dans la Birse (novembre/décembre 2012)	66
7.4.11	Mesures ultérieures dans la Birse (2014/2015)	71
	Bibliographie	72

7 Annexes

7.1 Expériences réalisées dans un système de rigoles en complément de l'échantillonnage sur le terrain

La vitesse d'écoulement jouant un rôle déterminant dans l'échantillonnage passif, nous avons utilisé en laboratoire un système de rigoles pour analyser ses effets sur le taux d'échantillonnage et la cinétique des capteurs. Les rigoles étaient alimentées avec de l'eau du cours d'eau étudié (figure 33).

Figure 33 : Système de rigoles utilisé pour l'analyse de la cinétique des capteurs passifs



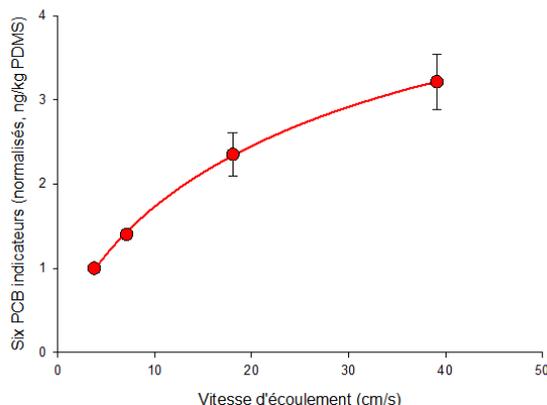
7.1.1 Expérience n° 1 : vitesse d'écoulement et taux d'échantillonnage des capteurs de PCB

Le système a été alimenté en continu avec de l'eau du cours d'eau, de concentration en PCB inconnue. L'eau s'est écoulée vers un piège à sédiments à une vitesse de 20 l/h. Le volume global (480 l) était donc renouvelé une fois par jour.

Quatre vitesses d'écoulement différentes ont été appliquées dans quatre rigoles (10 cm de large chacune) : 4, 7, 18 et 38 cm/s. Dans chacune des rigoles, deux membranes en PDMS fixées sur des supports cylindriques ont été exposées pendant 35 jours, puis retirées pour être analysées.

Pour simplifier, seules les données des six i-PCB sont représentées pour montrer les effets de la vitesse d'écoulement sur le taux d'échantillonnage des membranes. La quantité de PCB relevée pour les trois vitesses d'écoulement les plus élevées a été divisée par la quantité de PCB relevée pour la vitesse d'écoulement la plus faible (normage). Ce calcul a été effectué pour chacun des six i-PCB. La moyenne établie pour les six séries de données pour les quatre vitesses d'écoulement a été intégrée dans un modèle fondé sur l'équation 3 de la page 5 (figures 34 ; pour les détails de la modélisation se reporter à Vermeirssen *et al.*, 2008).

Figure 34 : Effet de la vitesse d'écoulement sur l'accumulation des six i-PCB dans les membranes en PDMS



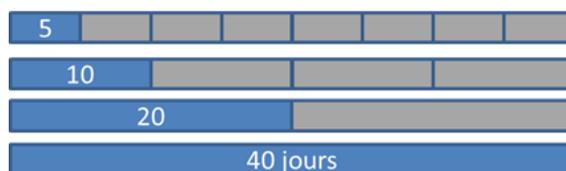
La figure 34 montre que la quantité d'i-PCB accumulée est en moyenne 3,2 fois supérieure à une vitesse d'écoulement de 39 cm/s qu'à une vitesse d'écoulement de 4 cm/s. On constate par ailleurs que l'impact de la vitesse d'écoulement sur le taux d'échantillonnage est le plus marqué pour les vitesses d'écoulement les plus faibles.

Si les vitesses d'écoulement ont été relevées sur les différents sites dans le cadre de l'échantillonnage sur le terrain, ces mesures et les paramètres du modèle (figure 34) permettent de normer les données de terrain pour une vitesse d'écoulement donnée (Estoppey *et al.*, 2015).

7.1.2 Expérience n° 2 : plage d'échantillonnage intégrative des membranes en PDMS

Cette expérience visait à déterminer la durée d'accumulation intégrative des PCB des membranes en PDMS. Pour ce faire huit membranes en PDMS ont été placées dans une large rigole. Deux membranes ont été remplacées tous les cinq jours, deux autres tous les dix jours, deux autres tous les 20 jours, tandis que les deux dernières sont restées en place pendant toute la durée de l'expérience (40 jours, figure 35).

Figure 35 : Détermination de la plage d'échantillonnage intégrative des membranes en PDMS



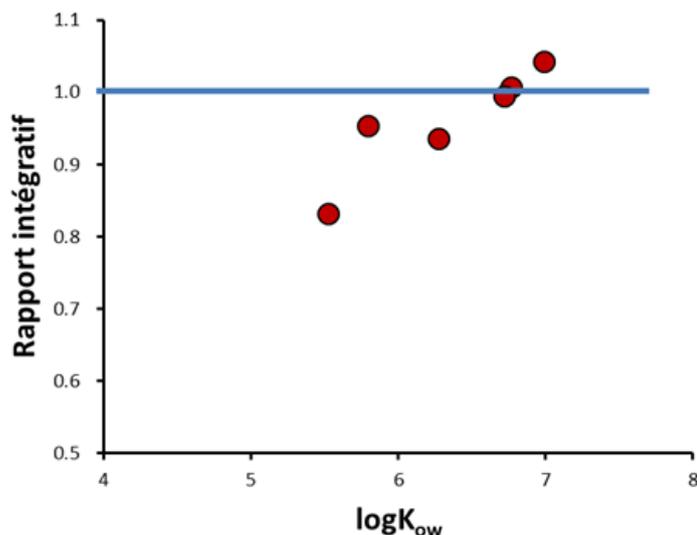
En phase d'accumulation intégrative – phase pendant laquelle l'accumulation des PCB prédomine (partie gauche de la figure 8, sous 4.3.3) –, la quantité de PCB accumulée sur deux plages temporelles courtes doit être égale au total accumulé sur la plus longue période correspondante. Cela peut être vérifié au moyen d'un « rapport intégratif » (Vermeirssen *et al.*, 2009). L'équation suivante (4) permet de calculer le rapport intégratif pour les 10 premiers jours.

$$\text{rapport intégratif} = \frac{m_{\text{PDMS jour 1-10}}}{m_{\text{PDMS jour 1-5}} + m_{\text{PDMS jour 6-10}}} \quad (4)$$

Un rapport intégratif de 1 reflète une accumulation intégrative à 100 %, un rapport de 0,5 une situation d'équilibre.

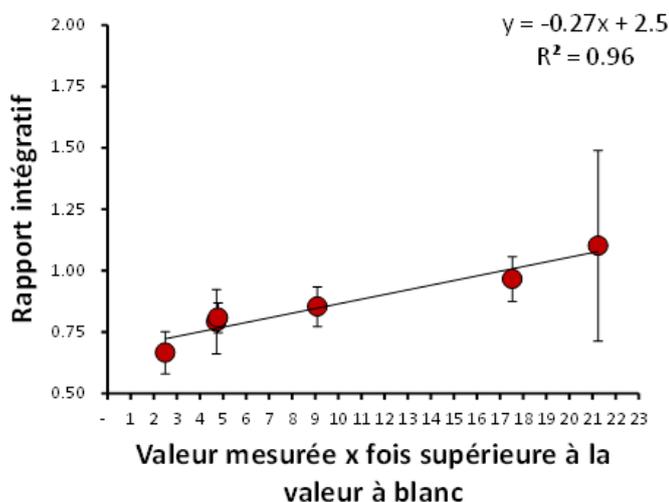
Dans le cadre de l'expérience, il est apparu que le rapport intégratif était toujours inférieur à 1, sauf pour les PCB présentant un coefficient $\log K_{ow}$ élevé, où il se rapprochait de 1 (figure 36).

Figure 36 : Rapport intégratif pour deux fois 20 jours et une fois 40 jours (équation 4) pour les six i-PCB, en relation avec leur degré d'hydrophobie ($\log K_{ow}$)



Ces résultats peuvent notamment s'expliquer par les trop faibles concentrations de PCB dans le système de rigoles. L'eau demeurant longtemps dans le système, les PCB peuvent être sorbés par les parois en plastique de la rigole. Le filtrage préalable de l'eau au moyen d'un filtre à graviers a par ailleurs éliminé les PCB fixés aux particules. Cela explique pourquoi les valeurs de PCB mesurées ne sont pas très éloignées des valeurs à blanc. L'écart entre les mesures et les valeurs à blanc présentant une étroite corrélation avec le rapport intégratif (figure 37), une expérience supplémentaire a été réalisée.

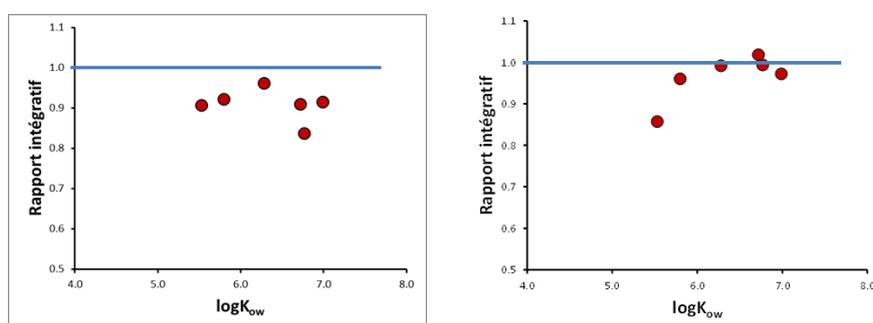
Figure 37 : Plus les valeurs de PCB relevées s'éloignent de la valeur à blanc, plus le rapport intégratif pour une période de 40 jours se rapproche de 1.



7.1.3 Expérience n° 3 : plage d'échantillonnage intégrative des membranes en PDMS

Cette expérience était sensiblement identique à l'expérience n°2, à la différence que les durées d'exposition étaient de quatre fois onze jours, deux fois 22 jours et une fois 44 jours. Si le rapport intégratif s'est approché de 1 pour la période la plus longue (44 jours), cela n'a pas été le cas pour les périodes les plus courtes (22 jours, figure 38). Les valeurs mesurées s'étant avérées plus proches de la valeur à blanc pour les périodes les plus courtes, ce résultat n'était en rien inattendu.

Figure 38 : Gauche : rapport intégratif pour deux fois onze jours et une fois 22 jours (équation 4 ; moyenne des deux plages de 22 jours) pour les six i-PCB, en relation avec leur degré d'hydrophobie ($\log K_{OW}$). Droite : rapport intégratif pour deux fois 22 jours et une fois 44 jours.



Sur la période de 44 jours (figure 38, droite), le rapport intégratif le plus faible est celui du PCB 28 ($\log K_{OW} = 5,5$). On peut s'attendre à ce que la situation d'équilibre entre l'eau et les membranes en PDMS soit atteinte plus rapidement pour les PCB présentant un $\log K_{OW}$ plus faible et donc un $\log K_{PDMSW}$ également plus faible (cf. aussi figure 36).

7.2 Études de cas – L'Aar

7.2.1 Situation dans l'Aar

Comme le montrent les résultats publiés par Schmid *et al.* (2010), la contamination des poissons par les PCB dans l'Aar, entre le lac de Thoune et le canal de Hagneck, peut être considérée comme modérée. Les concentrations mesurées dans la plupart des poissons analysés jusqu'ici, que ce soit dans le cadre d'échantillons individuels ou composites, se situent dans la plage inférieure de la contamination de fond et bien en deçà des valeurs limites de 8 pg TEQ-OMS/g PF applicables à l'époque. Les concentrations de PCB dépassaient les concentrations maximales ou se situaient juste en dessous dans trois échantillons individuels de barbeaux capturés près de Steffisburg. En aval du lac de Wohlen, en direction du canal de Hagneck et du lac de Bienne, les teneurs en PCB des poissons étudiés semblent être légèrement supérieures. Les concentrations de PCB relevées dans les échantillons pour lesquels la contamination de fond a été dépassée se situent aux alentours de 10 pg TEQ-OMS/g PF, soit un dépassement minime des valeurs maximales prescrites.

7.2.2 Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de l'Aar

Dans le cadre d'une expérience réalisée en juin 2010, quatre capteurs passifs avaient été exposés pendant quatre semaines dans l'Aar, au niveau du pont Dalmazi à Berne. Il s'agissait de voir si les capteurs accumuleraient sur ce site, relativement peu contaminé, suffisamment de PCB pour se situer notablement au-dessus de la valeur à blanc. La figure 40 montre que les valeurs mesurées ont nettement dépassé la valeur à blanc et que l'écart entre les valeurs était minime. Pour le premier grand déploiement de capteurs passifs, sept sites ont été choisis le long de l'Aar et un le long de la Sarine (cf. tableau 5 et figure 39). Des échantillons de sédiments ont parallèlement été prélevés sur ces mêmes sites. La première série de capteurs en PDMS a été exposée du 11 octobre au 4 novembre 2010.

Tableau 5 : Détails concernant les sites de prélèvement de l'Aar et de la Sarine, entre Thoune et le canal de Hagneck (campagne de mesures du 11 octobre au 4 novembre 2010)

Sites échantillonnés	Coordonnées	Vitesse d'écoulement [cm/s]	Température [°C]	Durée d'exposition
P1 Thoune	615174 / 177470	15	11,0	4 semaines
P2 Steffisburg, rive droite	612785 / 179923	72	11,4	4 semaines
P2 Steffisburg, rive gauche	612804 / 179845	40	11,1	4 semaines
P3 Uttigen, rive droite	610869 / 182960	22	13,5	4 semaines
P3 Uttigen, rive gauche	610950 / 182897	22	13,5	4 semaines
P4 Pont Dalmazi	600538 / 199307	25	13,3	4 semaines
P5 Lac de Wohlen, Eymatt	595913 / 201752	22	13,1	4 semaines
P6 Aar, Rewag	586404 / 202505	12	16,5	4 semaines
P7 Sarine, SA51	585906 / 203050	38	13,4	4 semaines
P8 Aar, Hagneck	580644 / 211658	5	16,0	4 semaines

Figure 39 : Sites de prélèvement de sédiments et d'implantation de capteurs passifs de l'Aar et de la Sarine, octobre 2010

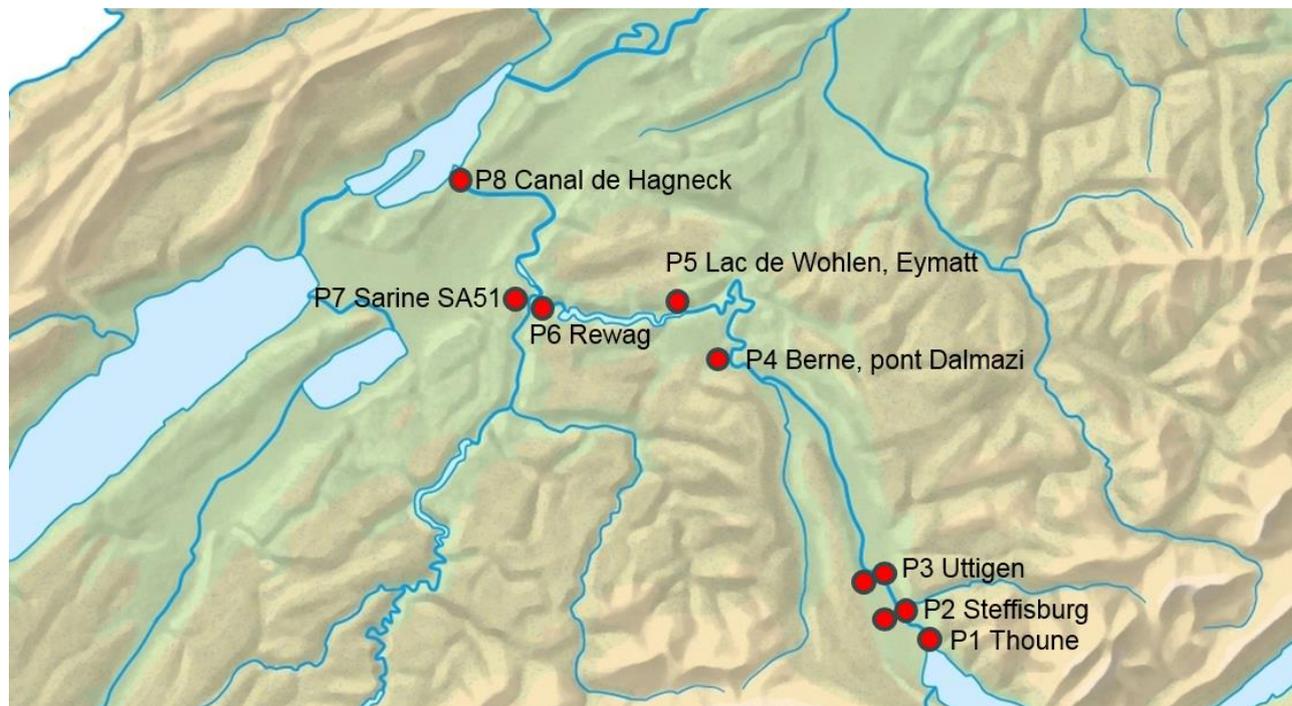
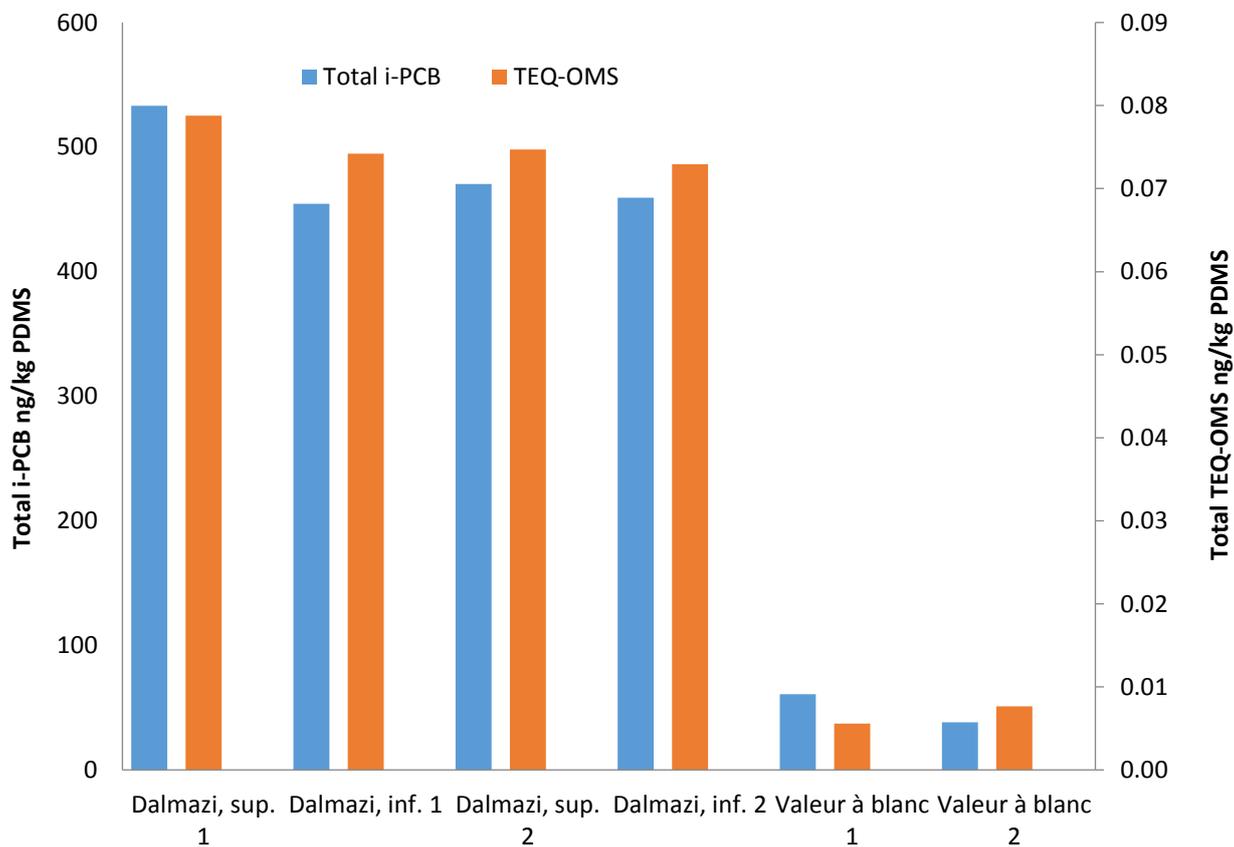


Figure 40 : Résultats de l'expérience préalable (déploiement de capteurs passifs en PDMS dans l'Aar, au niveau du pont Dalmazi à Berne). Une valeur globale est indiquée pour les i-PCB et le TEQ-OMS (en ng/kg PDMS).



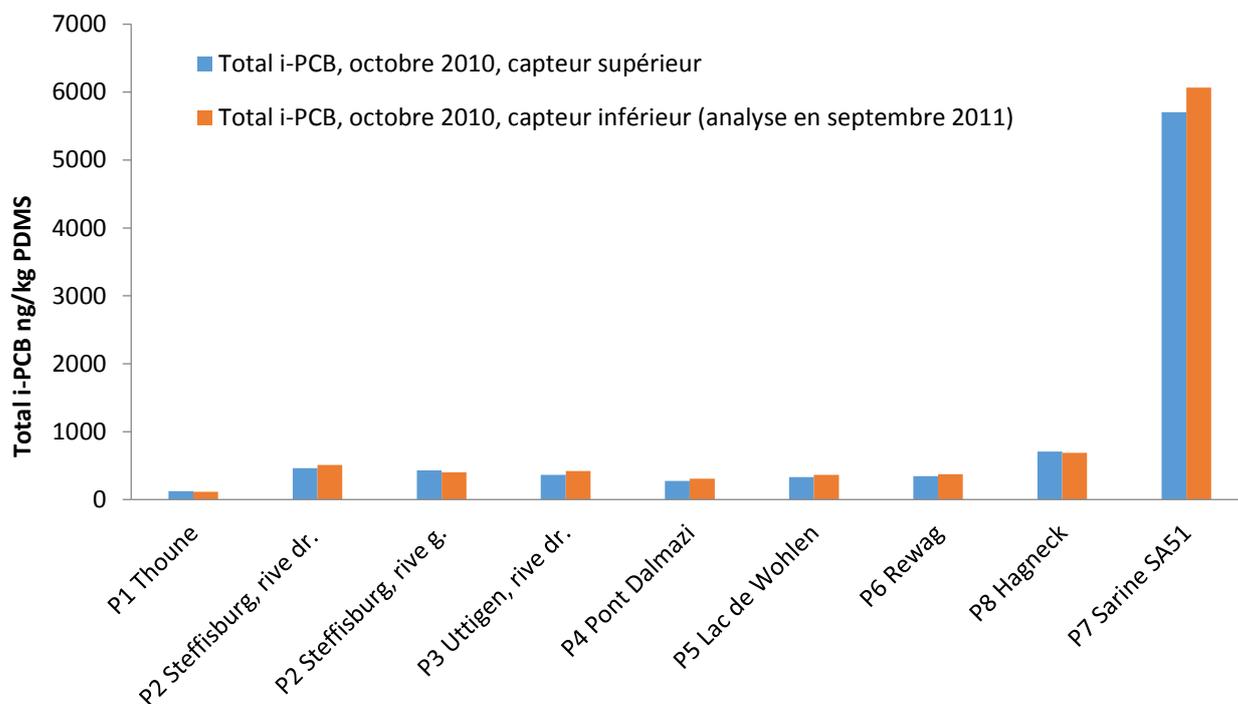
Comme indiqué plus haut, les résultats étaient sensiblement les mêmes pour les quatre capteurs passifs exposés au niveau du pont Dalmazi. La moyenne était de 480 ng/kg PDMS à peine pour les i-PCB, de 0,075 ng/kg PDMS pour les PCB de type dioxine (TEQ-OMS). Le coefficient de variation était inférieur à 10 % pour les i-PCB comme pour le TEQ-OMS, pour les quatre séries de données. Le capteur positionné plus haut a accumulé légèrement plus de PCB, sans doute en raison de la vitesse d'écoulement plus importante à son niveau. Le total des valeurs pour les six i-PCB et le total des TEQ-OMS étaient bien corrélés. Les valeurs relevées étaient environ 10 fois supérieures à la valeur à blanc moyenne établie pour cette série de mesures.

Les résultats de la série de mesures réalisée en octobre 2010 sont présentés à la figure 41. Sur le site d'Uttigen, seul le capteur placé sur la rive droite a malheureusement pu être retrouvé. Celui de la rive gauche a dû être emporté par des passants, les pêcheurs ou le courant. Les membranes en PDMS des capteurs placés en haut ont été extraites en laboratoire et analysées aussitôt, tandis que celles des capteurs placés en bas ont été stockées à -20°C dans des flacons Sovirel de 250 ml. Ces membranes ont été décongelées et analysées en septembre 2011, soit près d'un an après leur exposition dans l'Aar. La concordance des résultats des capteurs supérieurs avec ceux des capteurs inférieurs montre qu'il n'y a eu aucune dégradation ou perte de PCB à -20°C . Cela vaut pour les i-PCB comme pour les PCB de type dioxine (TEQ-OMS, figure 42). Les capteurs supérieur et inférieur se prêtent donc à la double détermination des résultats, avec une faible variabilité. L'accumulation des PCB dans les capteurs passifs en PDMS est, pour des conditions d'écoulement sensiblement identiques, constante et reproductible.

D'une manière générale, la contamination de l'Aar par les PCB se situe dans des limites acceptables. Après une exposition de quatre semaines, les teneurs en i-PCB se situent aux alentours de 100 ng/kg PDMS (P1, Thoune) et 700 ng/kg PDMS (P8, canal de Hagneck). Malgré la faible distance qui sépare les deux sites, les valeurs relevées à Steffisburg (P2) sont bien plus élevées que celles relevées à Thoune (P1) : 100 à 400-500 ng i-PCB/kg. À noter toutefois que la vitesse d'écoulement de l'Aar est nettement plus élevée à Steffisburg. Les capteurs ont ainsi été placés à des endroits où elle atteint 0,72 m/s (rive droite) et 0,40 m/s (rive gauche), contre 0,15 m/s à Thoune. Il convient donc de mettre la forte concentration de PCB à Steffisburg non pas au compte d'une source importante de PCB entre les sites P1 et P2 (Thoune et Steffisburg), mais à celui des vitesses d'écoulement. Les valeurs mesurées entre Steffisburg et Rewag (P6) se situent entre 300 et 400 ng i-PCB/kg. La vitesse d'écoulement est comprise entre 0,22 et 0,25 m/s sur les sites P3 à P5, soit dans une plage relativement étroite, ce qui explique que les valeurs relevées sur ces sites soient assez comparables. Les valeurs relevées sur les sites P6 (Rewag) et P8 (canal de Hagneck) sont comprises entre 380 et 690 ng i-PCB/kg, malgré les vitesses d'écoulement plus faibles sur ces sites (0,12 m/s pour P6 et 0,05 m/s pour P8). En fait, il est probable que les concentrations de PCB soient sensiblement plus élevées ici, ce qui correspondrait également aux concentrations légèrement supérieures observées dans les poissons en aval du lac de Wohlen. Des valeurs d'i-PCB nettement plus élevées ont été mesurées dans la Sarine au niveau de Marfeldingen (P7), peu avant l'embouchure dans l'Aar (6000 ng/kg PDMS, soit

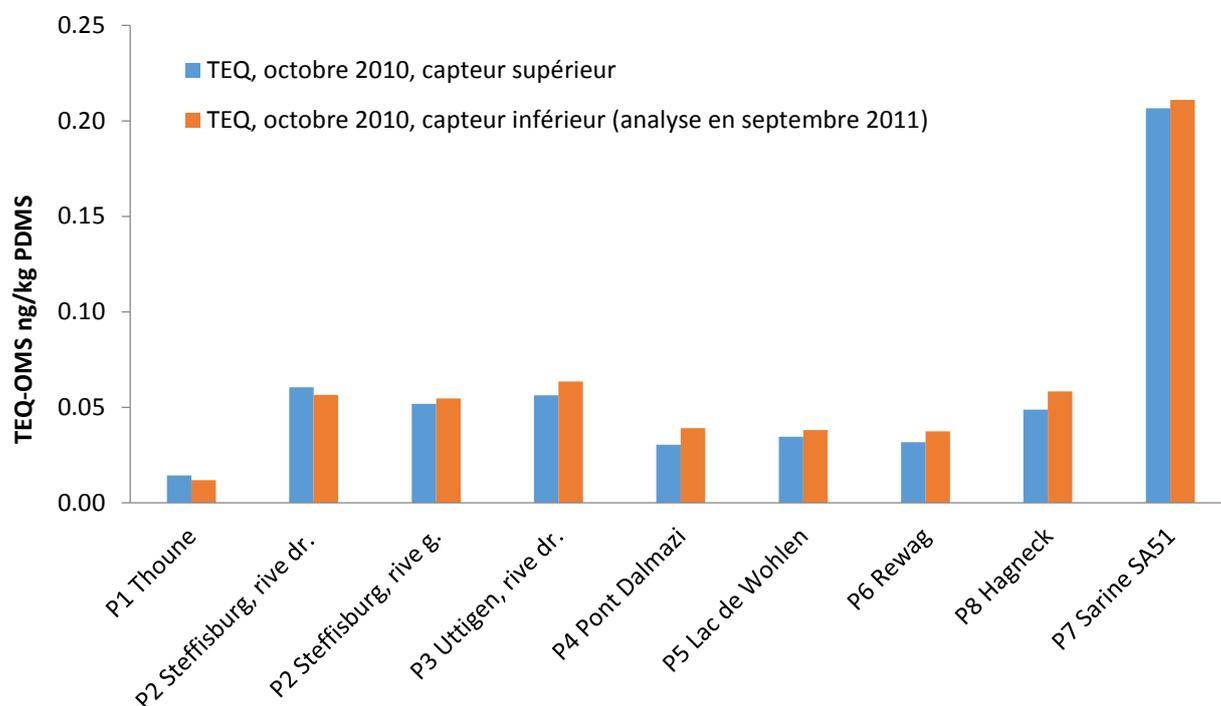
17 fois plus que la moyenne de 340 ng i-PCB/kg dans l'Aar entre Thoune (P1) et Rewag (P6)). La valeur la plus élevée relevée dans le canal de Hagneck (P8, environ 700 ng i-PCB/kg) devrait, si elle était rapportée à une vitesse d'écoulement de 0,25 m/s (cf. lien entre l'accumulation de PCB et la vitesse d'écoulement, section 7.1, figure 34), être 2,2 fois supérieure, soit de 1500 ng i-PCB/kg. La concentration d'i-PCB dans la Sarine après ajustement de la vitesse d'écoulement (réduction de 0,38 m/s à 0,25 m/s) serait de 4900 ng/kg PDMS. Un tel résultat impliquerait que la Sarine contribue pour une bonne part à la contamination de l'Aar par les PCB. Il n'a pas encore été clairement établi si l'élévation de la concentration en PCB dans la Sarine au niveau de Marfeldingen (P7) s'explique principalement par la présence de la décharge « La Pila » (canton de Fribourg) à environ 40 km en amont de ce site de prélèvement.

Figure 41 : Résultats après tout juste quatre semaines d'exposition des capteurs dans l'Aar/la Sarine (octobre 2010). Une valeur globale est indiquée pour les i-PCB (en ng/kg PDMS).



L'évaluation des TEQ-OMS fournit des résultats similaires à celle des i-PCB (figure 42). Les valeurs relevées pour le capteur supérieur et le capteur inférieur concordent. La tendance est donc un peu la même que pour les i-PCB. Si l'on rapporte le total des i-PCB au total des TEQ-OMS, la moyenne s'établit à ± 1200 ng/kg PDMS pour les sites P1 à P6, à 13 000 ng/kg PDMS pour le site P8 (canal de Hagneck) et à 28 000 ng/kg PDMS dans la Sarine (P7). Ces résultats semblent confirmer une influence, sur le total des i-PCB dans le canal de Hagneck, de l'apport accru en i-PCB via la Sarine, où le rapport penche encore plus en faveur des i-PCB. La Sarine semble donc être sensiblement plus contaminée par les i-PCB que par les PCB de type dioxine, pour lesquels le coefficient de toxicité (TEQ-OMS) est déterminé.

Figure 42 : Résultats après tout juste quatre semaines d'exposition des capteurs dans l'Aar/la Sarine (octobre 2010), en TEQ-OMS ng/kg PDMS



En novembre 2011, une nouvelle série de capteurs passifs a été déployée sur les sites qui avaient déjà été échantillonnés en octobre 2010. Les conditions dans lesquelles l'échantillonnage s'est déroulé sont présentées dans le tableau 6. Cette fois-ci, les capteurs passifs n'ont été placés que sur une seule rive. Le site d'Uttigen n'a pas été retenu dans la mesure où les teneurs en PCB entre Steffisburg et Uttigen étaient sensiblement identiques et où il n'y a pas d'influence industrielle ni d'apports notables sur le tronçon entre Steffisburg et le pont Dalmazi. Plusieurs capteurs ont par ailleurs été déployés dans la Sarine entre Laupen et Marfeldingen (figures 43 à 45), ce dernier site étant celui sur lequel on avait relevé les concentrations de PCB les plus élevées en octobre 2010.

Tableau 6 : Détails concernant les sites de prélèvement de l'Aar et de la Sarine, entre Thoune et le canal de Hagneck (campagne de mesure de novembre 2011)

Sites échantillonnés	Coordonnées	Vitesse d'écoulement [cm/s]	Température [°C]	Durée d'exposition
P1 Thoune	615174 / 177470	14	11,3	4 semaines
P2 Steffisburg, rive droite	612785 / 179923	46	11,2	4 semaines
P4 Pont Dalmazi	600538 / 199307	22	12,0	4 semaines
P5 Lac de Wohlen, Eymatt	595913 / 201752	8	11,4	4 semaines
P6 Aar, Rewag	586404 / 202505	5,2	13,7	4 semaines
P7 Marfeldingen, rive gauche	585906 / 203050	31	11,6	4,5 semaines
P7 Marfeldingen, milieu	58906 / 203017	35	11,9	4,5 semaines
P8 Aar, Hagneck	580644 / 211658	4,4	13,1	4 semaines
P9 Sarine, Laupen	584130 / 194780	15	12,3	4 semaines
P10 Sarine, avant Marfeldingen	584780 / 196240	59	11,9	8 semaines

Figure 43 : Sites d'implantation de capteurs passifs de l'Aar et de la Sarine en novembre 2011

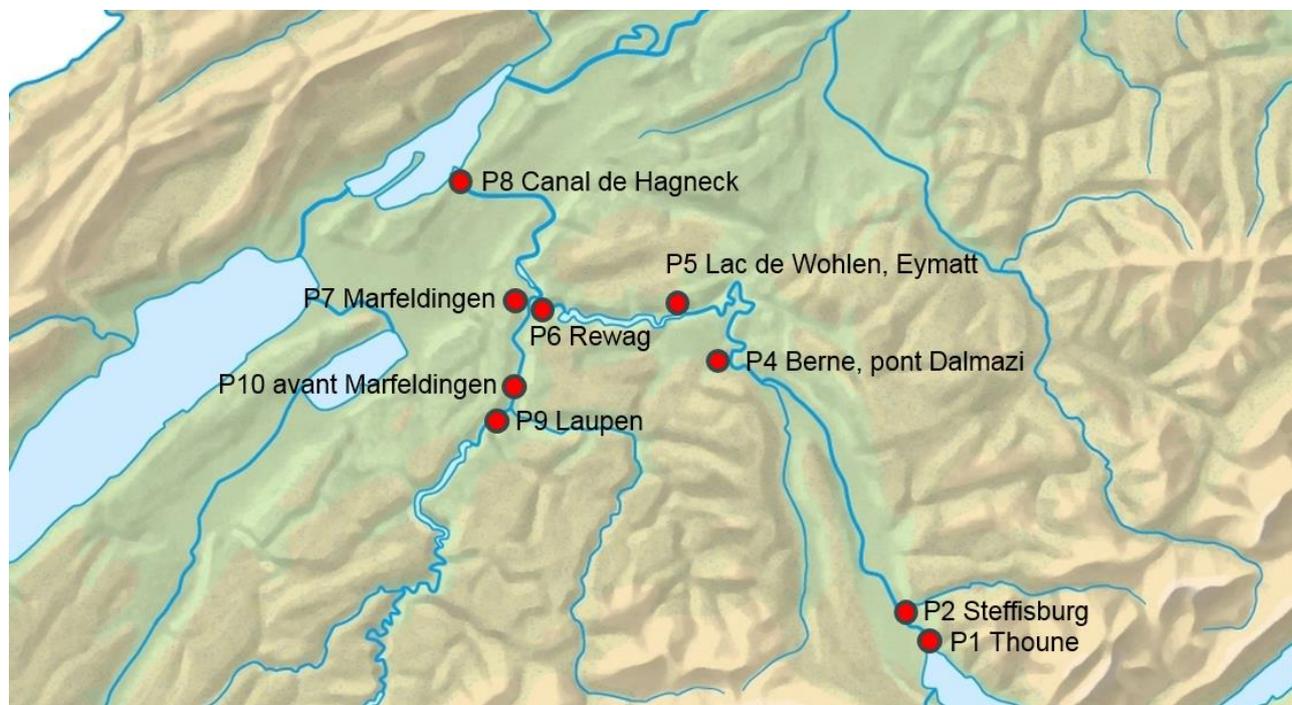
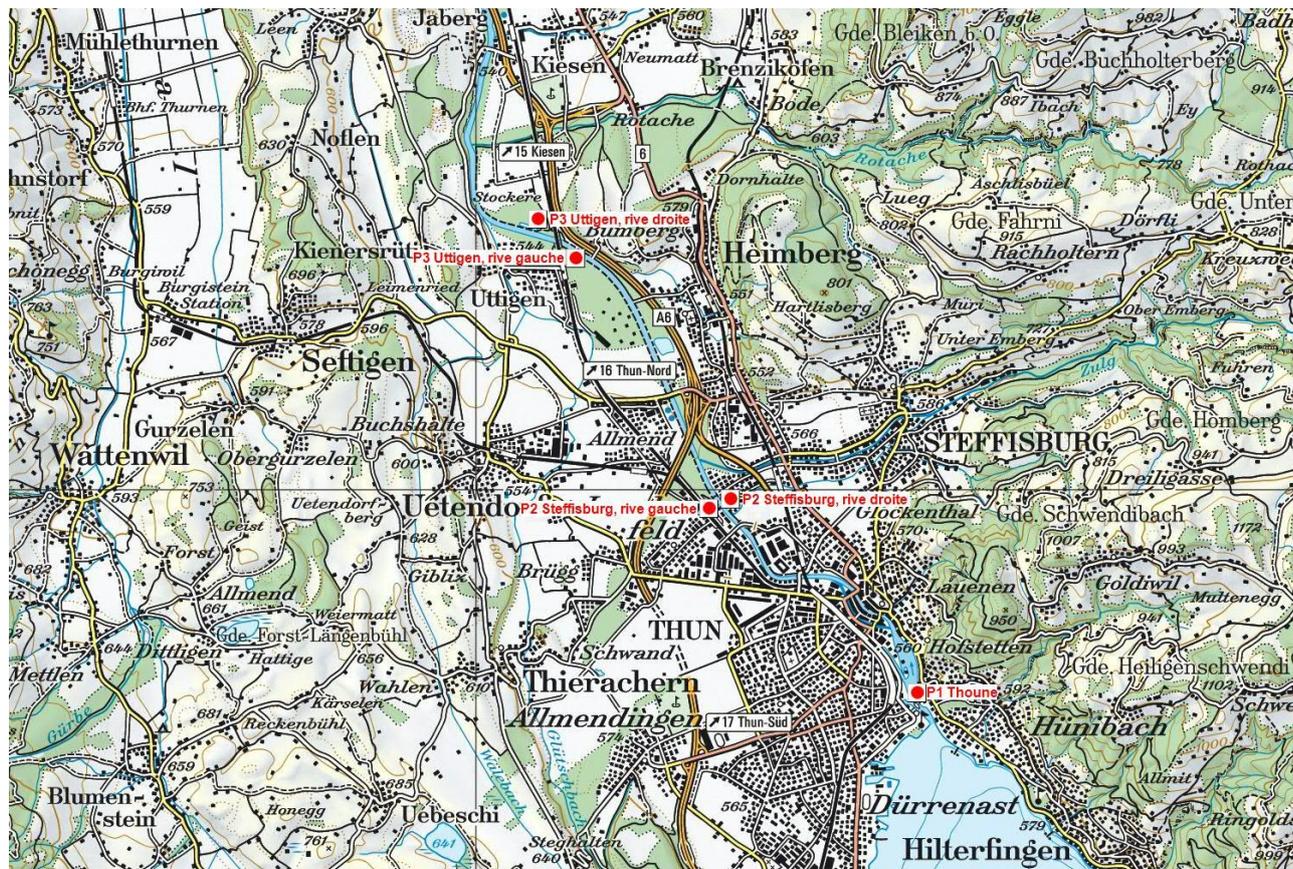


Figure 44 : Plan détaillé des sites de prélèvement de sédiments et d'implantation de capteurs passifs de l'Aar et de la Sarine, octobre 2010 et novembre 2011 (partie 1, P1 à P3)



Des capteurs passifs en PDMS ont été déployés à Steffisburg (P2) sur les deux rives de l'Aar en 2010, sur la seule rive droite en novembre 2011. Dans la mesure où seul le capteur de la rive droite avait été retrouvé à Uttigen (P3) en 2010, il a été décidé de ne pas placer de capteur sur la rive gauche en 2011. La décision d'exposer des capteurs sur une seule rive a été étayée par les faibles écarts de concentrations de PCB relevés en 2010 entre les deux rives.

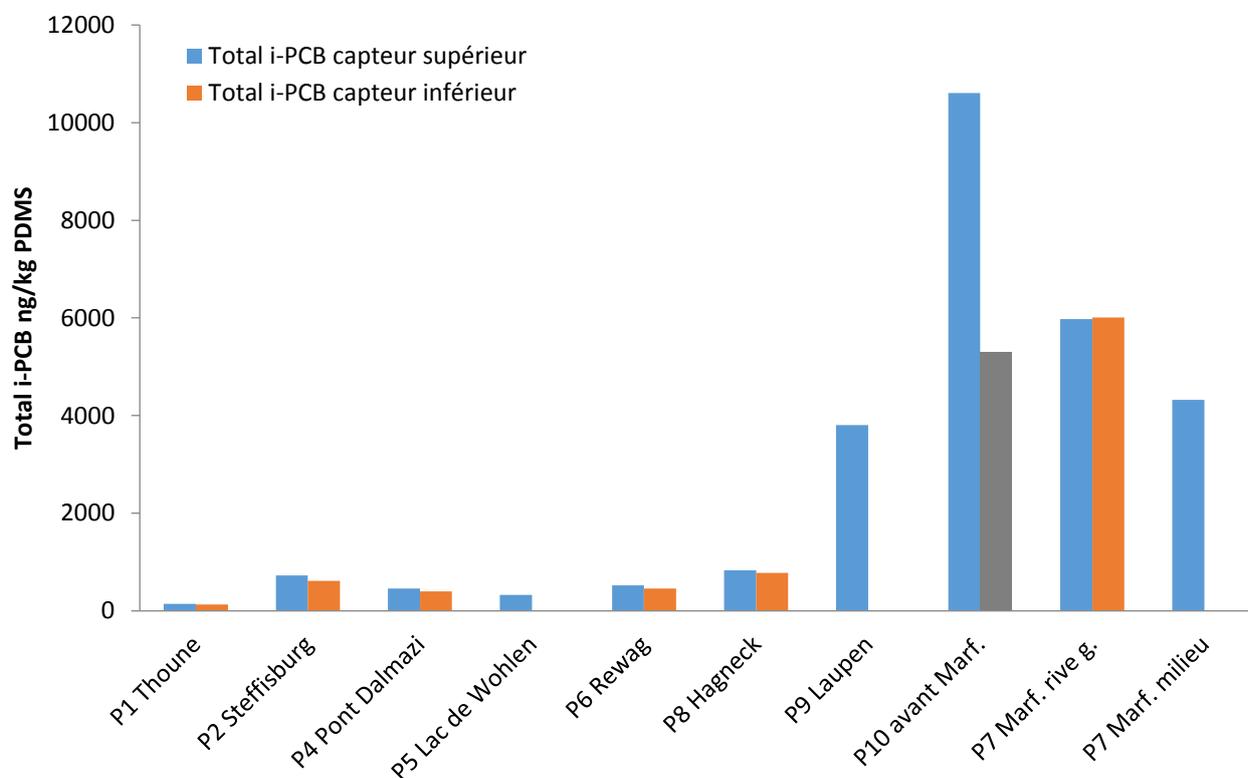
Figure 45 : Plan détaillé des sites de prélèvement de sédiments et d'implantation de capteurs passifs de l'Aar et de la Sarine, octobre 2010 et novembre 2011 (partie 2, P4 à P10)



Les sites d'échantillonnage P4 à P8 étaient les mêmes en octobre 2010 et novembre 2011. En novembre 2011, les sites P9 (Laupen) et P10 (avant Marfeldingen) ont été ajoutés pour la Sarine au vu des teneurs en PCB nettement plus élevées mesurées sur ce cours d'eau en octobre 2010 (P7 SA51).

La figure 46 présente une valeur globale pour les i-PCB. Lorsque deux capteurs ont été déployés sur un même site, tous deux ont été analysés. Les teneurs en PCB relevées dans les capteurs supérieurs et inférieurs sont très proches. L'écart est en moyenne inférieur à 10 % ($8,7 \pm 5,2$), ce qui confirme la bonne concordance observée dans la première série de mesures en octobre 2010, soit un écart moyen de moins de 10 % ($8,4 \pm 3,2$) entre les valeurs relevées pour les capteurs supérieurs et inférieurs.

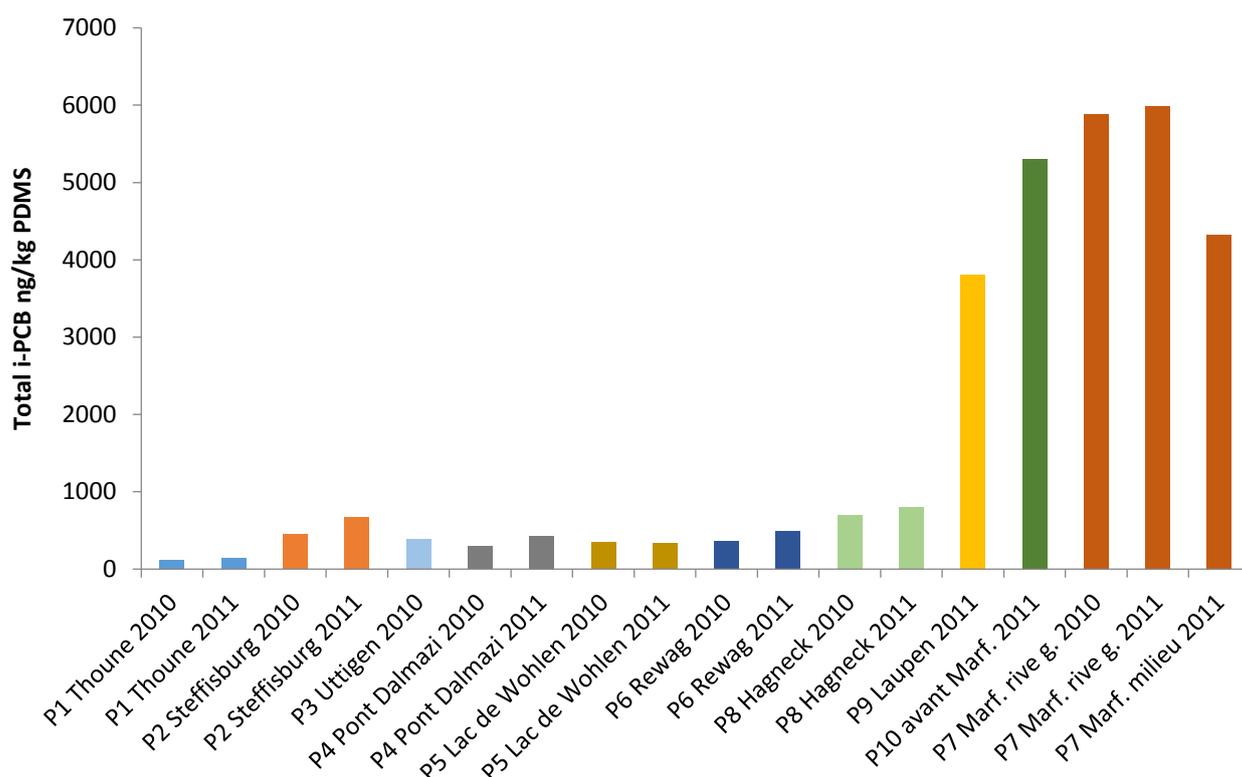
Figure 46 : Résultats après quatre semaines d'exposition des capteurs dans l'Aar/la Sarine (novembre 2011). Pour le site P10 (avant Marfeldingen), le segment bleu correspond à une exposition de huit semaines, le capteur n'ayant pas pu être retiré plus tôt en raison des précipitations (pluie et neige). Pour une meilleure comparaison avec les autres échantillons, les résultats ont été extrapolés à une période de quatre semaines d'exposition (segment gris). Une valeur globale est indiquée pour les i-PCB (en ng/kg PDMS).



Une tendance similaire s'observe pour les échantillons de novembre 2011 et ceux d'octobre 2010. Les teneurs en i-PCB sont comprises entre 130 et 830 ng/kg PDMS pour les sites P1 à P8. La valeur la plus faible (130 ng/kg PDMS) a été relevée à Thoune, la valeur la plus élevée (830 ng/kg PDMS) dans le canal de Hagneck. Comme pour la première série de mesures, les vitesses d'écoulement étaient assez faibles à Thoune (P1, 0,14 m/s), dans le lac de Wohlen (P5, 0,080 m/s), au niveau de Rewag (P6, 0,052 m/s) et dans le canal de Hagneck (P8, 0,044 m/s), ce qui pourrait expliquer la faible accumulation de PCB par rapport aux autres sites. Avec une vitesse d'écoulement de 0,044 m/s, le canal de Hagneck s'apparentait presque à des eaux calmes. C'est pourtant là que la plus forte teneur en PCB a été relevée. Corrigée pour rendre compte d'une vitesse d'écoulement plus élevée, cette valeur avoisinerait les 2000 ng/kg PDMS (2,35 fois supérieure), se rapprochant des teneurs en i-PCB mesurées dans la Sarine entre Laupen (P9) et Marfeldingen (P7). Ces concentrations étaient de 3800 ng/kg PDMS à Laupen (P9), d'environ 5300 ng/kg PDMS entre Laupen et Marfeldingen, et de 4300 (milieu) et 6000 ng/kg PDMS (rive gauche) à Marfeldingen. Comme en octobre 2010, les concentrations de PCB mesurées dans la Sarine étaient nettement supérieures à celles mesurées dans l'Aar, ce qui explique que les valeurs les plus élevées aient été relevées dans le canal de Hagneck (P8), en aval de l'embouchure de la Sarine. Pour les sites P7, P9 et P10, rappelons que la Sarine subit à cet endroit

l'influence des éclusées (centrale du lac de Schiffenen). Les conditions hydrologiques ne sont donc pas aussi constantes que sur les sites échantillonnés de l'Aar. La figure 47 présente en parallèle les séries de mesures d'octobre 2010 et de novembre 2011. Lorsque deux valeurs étaient disponibles ou que des capteurs avaient été placés sur les deux rives, les moyennes ont été considérées.

Figure 47 : Comparaison des valeurs i-PCB (octobre 2010 et novembre 2011). Pour chaque site, une même couleur a été utilisée. Une valeur globale est indiquée pour les i-PCB (en ng/kg PDMS).

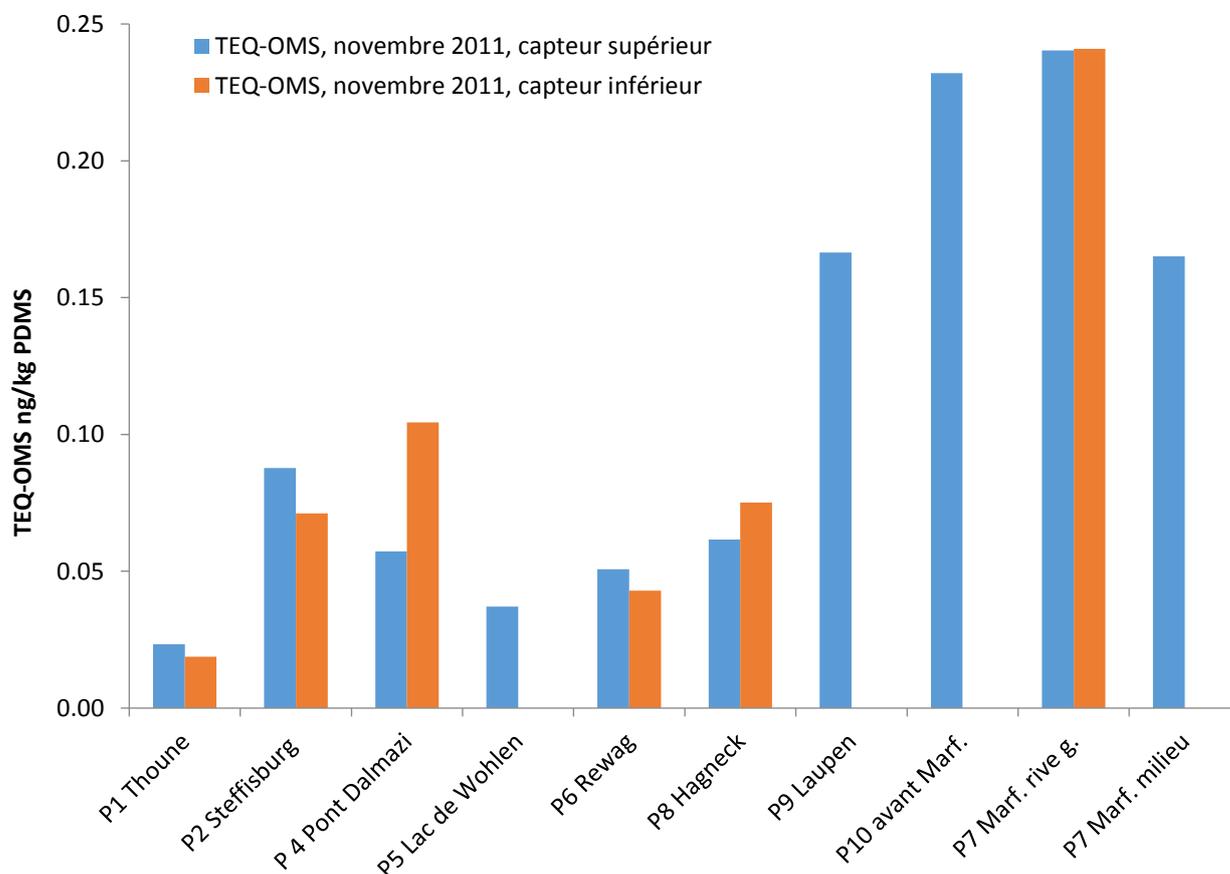


Comme on peut le voir sur la figure 47, les valeurs d'octobre 2010 et de novembre 2011 sont très proches, celles de novembre 2011 étant toutes légèrement supérieures. Les écarts pour un même site varient entre 1,7 et 33 %. L'écart moyen entre les deux années s'établit à 19 % (19 ± 12). Ce résultat est exceptionnel compte tenu des différences de conditions environnementales constatées (saison, vitesse d'écoulement, température de l'eau, pluies/neige, etc.) et démontre la bonne reproductibilité des procédés utilisés. Il est difficile de savoir si l'on aurait pu atteindre une aussi bonne reproductibilité avec l'analyse des sédiments. Lors du déploiement des capteurs en octobre 2010 et novembre 2011, les vitesses d'écoulement présentaient des écarts de facteur 1,1 à 2,8. Bien que l'écart ait été le plus grand sur le site P5 (lac de Wohlen, écart de facteur 2,8 : 0,22 m/s en 2010, 0,08 m/s en 2011), les valeurs mesurées pour les i-PCB concordent entre les deux années. Cela s'explique probablement par le fait que la vitesse d'écoulement a été mesurée de façon ponctuelle au moment du déploiement des capteurs. Sur la durée d'exposition considérée

(un mois), les conditions hydrologiques ont dû être assez semblables d'une année à l'autre, sauf événement extrême.

La figure 48 montre le TEQ-OMS des échantillons analysés en novembre 2011. Lorsque deux capteurs ont été déployés (capteur supérieur et capteur inférieur), tous deux ont été analysés. Les valeurs mesurées pour les capteurs supérieurs et inférieurs concordent, sauf sur le site P4 (pont Dalmazi). Si l'on exclut les capteurs du pont Dalmazi (P4), l'écart se situe entre 0,25 et 19 %, la moyenne s'établissant à 14 % (14 ± 8). Au niveau du pont Dalmazi, on note un écart de 45 % entre le capteur supérieur et le capteur inférieur. Les concentrations de i-PCB et de la plupart des PCB de type dioxine concordent. Le PCB 126 est le seul pour lequel on mesure une concentration plus élevée en haut qu'en bas. Ce congénère présentant un TEF élevé (0,1), l'écart constaté contribue notablement à l'écart entre les TEQ-OMS. Les écarts ont été confirmés par une analyse supplémentaire des échantillons du pont Dalmazi (P4), réalisée à partir d'un extrait des échantillons. En 2011, les valeurs TEQ-OMS sont comprises pour l'Aar entre 0,019 et 0,10 ng/kg PDMS à peine, et sont donc assez proches des résultats d'octobre 2010 (0,014 à 0,064 ng/kg PDMS). Les valeurs relevées dans la Sarine entre Laupen (P9) et Marfeldingen (P7) sont nettement plus élevées (entre 0,17 et 0,24 ng/kg). Comme il a déjà été indiqué, les écarts de TEQ-OMS entre l'Aar et la Sarine ne sont pas aussi marqués que ceux constatés pour le total des i-PCB.

Figure 48 : Résultats après quatre semaines d'exposition des capteurs dans l'Aar/la Sarine (novembre 2011), en TEQ-OMS ng/kg PDMS. La valeur pour le site P10 (Marfeldingen, exposition de huit semaines) a été extrapolée à une période de quatre semaines pour permettre la comparaison avec les autres séries de relevés.

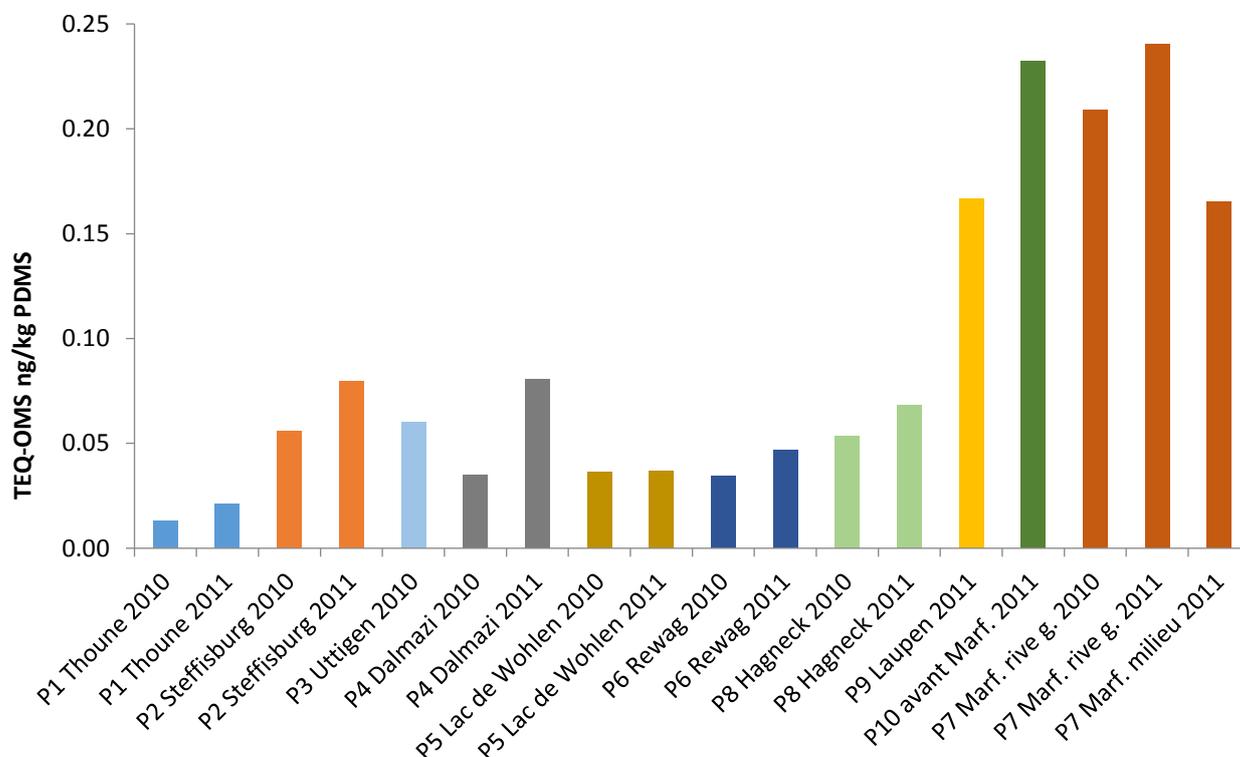


Une comparaison entre les valeurs TEQ-OMS d'octobre 2010 et de novembre 2011 est présentée à la figure 49. Lorsqu'elle était disponible, la moyenne des valeurs des capteurs supérieurs et inférieurs a été utilisée. Lorsque des capteurs ont été placés sur les deux rives, une moyenne entre les deux valeurs relevées a également été établie. Comme pour les i-PCB, on constate une très bonne concordance des résultats entre les deux années. Les valeurs TEQ-OMS varient toutefois un plus que le total des i-PCB. Si l'on exclut le site P4 (pont Dalmazi), l'écart entre les deux années est compris entre 2 et 38 %, la moyenne s'établissant à 22 % (22 ± 13). Pour le pont Dalmazi, la valeur TEQ-OMS est de 57 % inférieure en 2010 à celle de 2011 (facteur légèrement supérieur à 2). Comme pour les i-PCB, les valeurs TEQ-OMS de novembre 2011 sont légèrement supérieures à celles d'octobre 2010.

Les données recueillies pour les capteurs passifs déployés dans l'Aar montrent que la reproductibilité des résultats est bonne dès lors que les sites sélectionnés sont les mêmes, qu'ils présentent des caractéristiques hydrologiques semblables et qu'ils sont échantillonnés sur une période relativement longue. Les capteurs passifs en PDMS se prêtent donc très bien au contrôle de la pollution de longs tronçons de cours d'eau par les PCB et à

l'identification des sources de contamination. Par ailleurs relativement peu coûteux et simples à utiliser, ils ont donc toute leur place dans le monitoring des polluants hydrophobes.

Figure 49 : Comparaison des valeurs TEQ-OMS (octobre 2010 et novembre 2011), exprimées en ng/kg PDMS. Pour chaque site, une même couleur a été utilisée.



La figure 50 montre les concentrations d'i-PCB dans les capteurs passifs, après correction des vitesses d'écoulement à 0,25 m/s. Les écarts par rapport aux valeurs non corrigées (figure 47) ne sont pas très importants. Dans l'Aar, les valeurs i-PCB les plus faibles (150 ng/kg PDMS) ont été relevées à Thoune (P1). Entre Steffisburg (P2) et Rewag (P6), les concentrations des deux années varient entre 300 et 1000 ng/kg PDMS. La moyenne pour ces deux sites s'établit à 380 ng/kg (380 ± 90) pour 2010 et à 650 ng/kg (650 ± 280) pour 2011. Le graphique fait apparaître des valeurs relativement faibles à Thoune (P1) et légèrement élevées en direction du canal de Hagneck (P8). Une tendance statistiquement significative ($p=0,05$) n'apparaît toutefois selon Neumann (1941) entre Thoune (P1) et le canal de Hagneck (P8), données de la Sarine exclues, qu'après correction des vitesses d'écoulement à 0,25 m/s. Les valeurs i-PCB corrigées dans le canal de Hagneck se situent aux alentours de 1500 et 1900 ng/kg PDMS. Dans la Sarine, la correction de la vitesse d'écoulement à 0,25 m/s ne change pas grand chose. Les teneurs en i-PCB demeurent nettement plus élevées que dans l'Aar, atteignant 3400 à 5400 ng/kg PDMS. À Laupen (P9), la concentration d'i-PCB (4900 ng/kg) n'est plus la plus faible de la Sarine après la correction, mais la deuxième plus élevée. Cette valeur est cohérente dans la mesure où la contamination de la Sarine par les PCB émane de la décharge « La Pila » et où l'on s'attend à mesure de la progression dans la Sarine à une dilution et donc à une diminution de la concentration de PCB dans l'eau. Le site échantillonné de Laupen (P9) se situe juste avant l'embouchure de

la Singine dans la Sarine. L'influence de la Sarine sur la teneur en PCB dans l'Aar juste en aval de l'embouchure dans l'Aar est représentée à la figure 51 (représentation normée des i-PCB sur les différents sites). Le profil des échantillons recueillis par les capteurs passifs est relativement constant entre Thoune (P1) et Rewag (P6), avec une part relative d'environ 23 % de PCB 101, 22 % de PCB 52, 18 % DE PCB 138 et PCB 153, 11 % de PCB 28 et 7 % de PCB 180. Le profil normalisé de la Sarine est en revanche nettement marqué par le PCB 52 (près de 56 %), suivi par le PCB 101 (21 %), le PCB 28 (12 %), le PCB 138 (5 %), le PCB 153 (5 %) et le PCB 180 (moins de 1 %). La Sarine rejette ainsi dans l'Aar une grand part de PCB 52, relativement soluble dans l'eau. Le profil de la Sarine est aussi bien visible dans le canal de Hagneck (P8). Il comprend une forte part de PCB 28 (42 %), suivi du PCB 101 (22 %), du PCB 28 (15 %), du PCB 138 (98 %), du PCB 153 (9 %) et du PCB 180 (2 %). La même configuration se retrouve dans les valeurs recueillies pour les capteurs passifs en novembre 2011. Là encore, les sites échantillonnés subissant l'influence de la Sarine (P7 à P10) présentent le profil décrit ci-dessus (figure 52). Les profils normalisés des dl-PCB des deux cours d'eau ne présentant pas de différences, ces données n'ont pas été représentées graphiquement.

Figure 50 : Comparaison des valeurs après correction des vitesses d'écoulement à 0,25 m/s (octobre 2010 et novembre 2011). Une valeur globale est indiquée pour les i-PCB (en ng/kg PDMS). Pour chaque site, une même couleur a été utilisée.

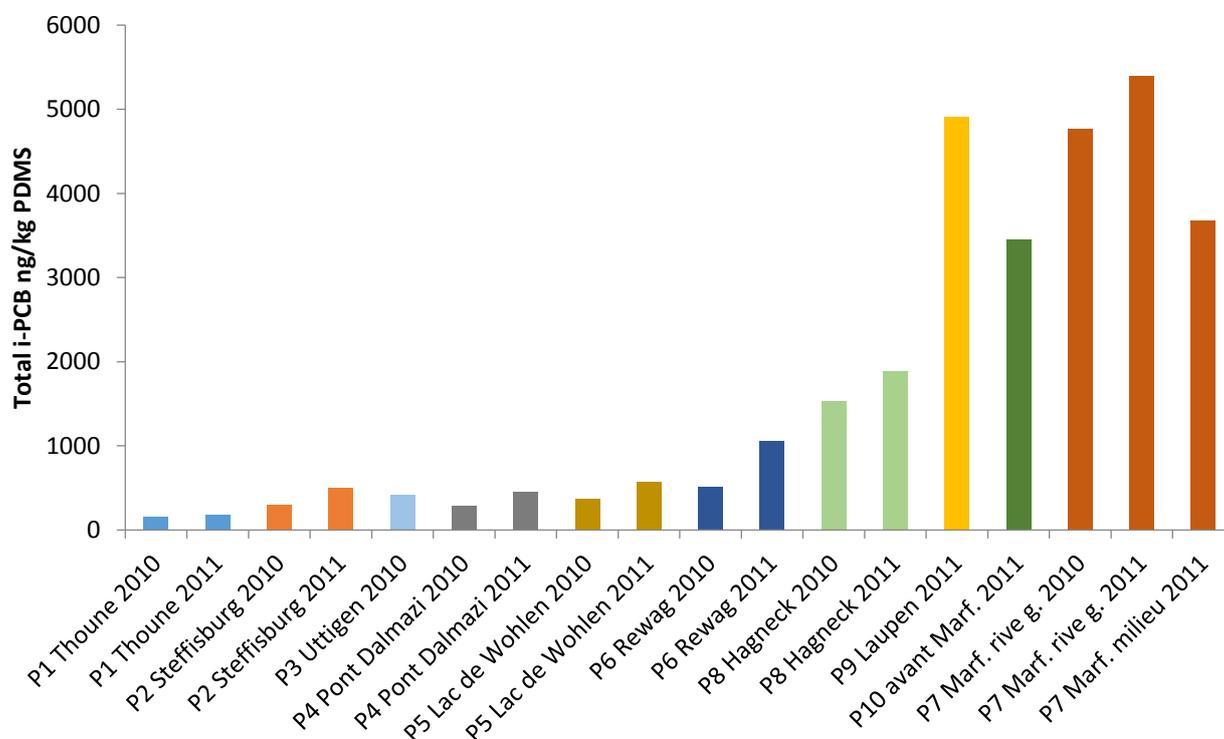


Figure 51 : Profil normalisé des i-PCB pour les sites échantillonnés de l'Aar et de la Sarine, octobre 2010

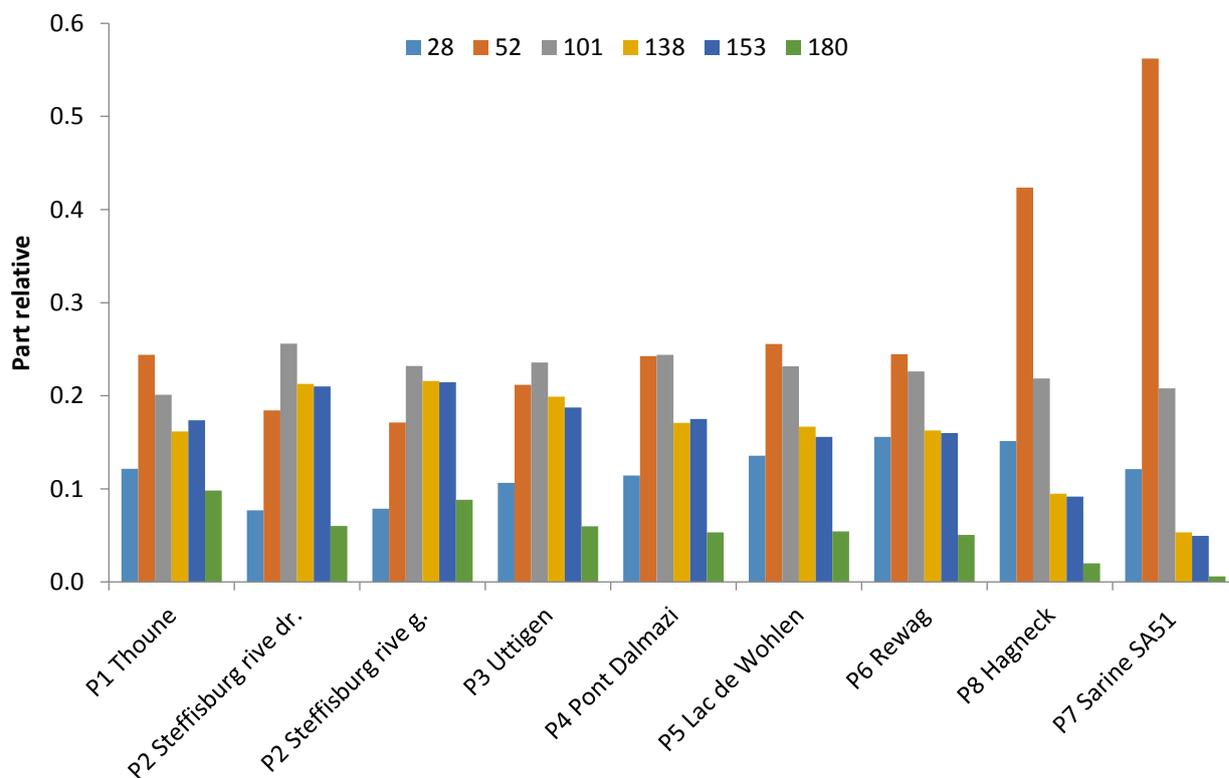
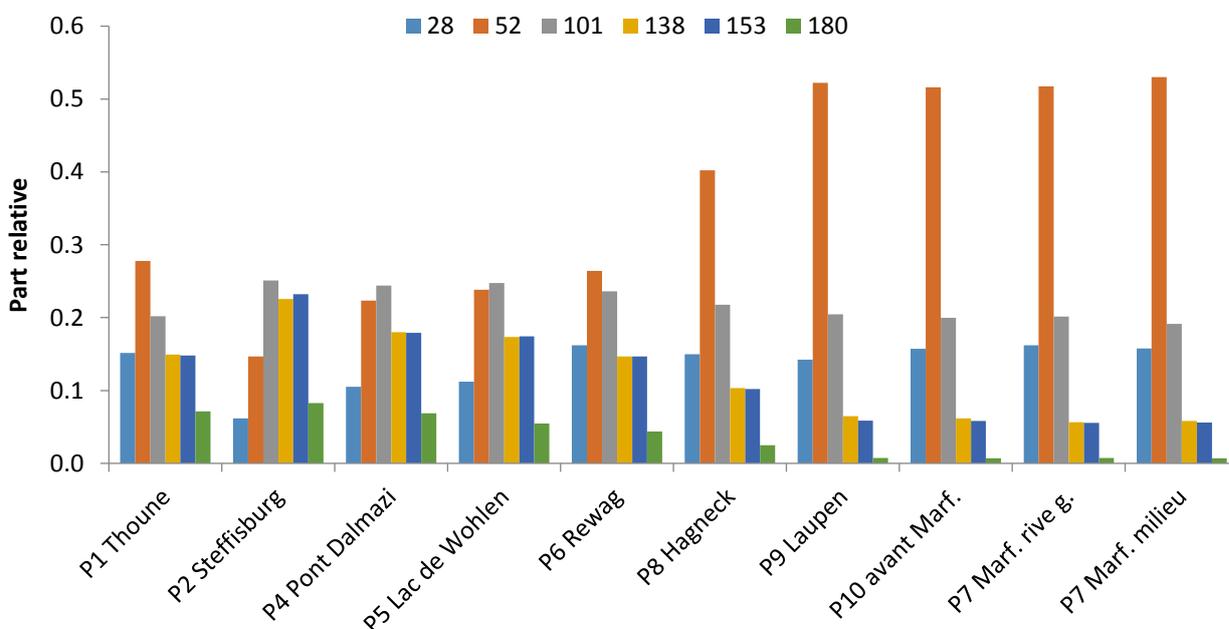


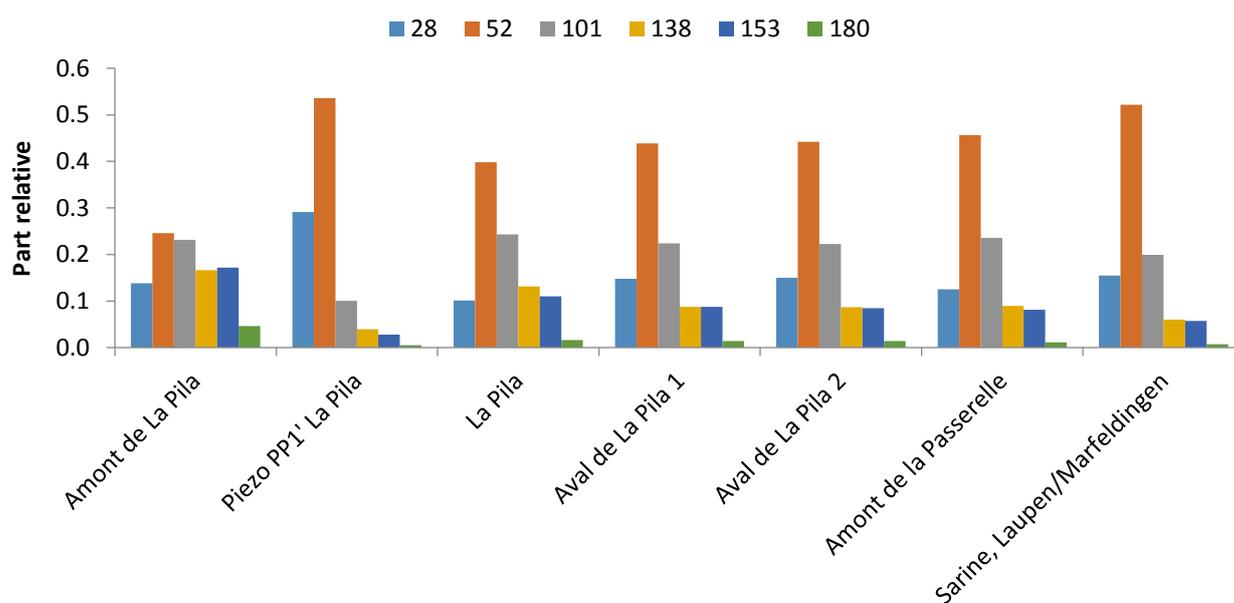
Figure 52 : Profil normalisé des i-PCB pour les sites échantillonnés de l'Aar et de la Sarine en novembre 2011



La figure 53 présente les profils i-PCB moyens pour les capteurs passifs déployés dans la Sarine, à proximité de la décharge « La Pila », par rapport au profil moyen à partir de Laupen. Pour ce dernier, on a utilisé les quatre valeurs mesurées en novembre 2011 (P9 Laupen, P10 avant Marfeldingen, P7 Marfeldingen rive gauche et P7 Marfeldingen milieu). Le profil

en aval de « La Pila » est sensiblement différent du profil en amont de « La Pila » : le PCB 28 et le PCB 52, qui présentent une plus grande solubilité dans l'eau, prédominent. Leur proportion au niveau de « La Pila » est respectivement de 10 et 40 %. Jusqu'à la passerelle située à quelques centaines de mètres en aval de la décharge, le profil reste constant, avec une part de 13 % de PCB 28 et de 46 % de PCB 52. Dans la Sarine, en aval de Laupen, les proportions sont de 15 % et 52 %. L'échantillon provenant d'un piézomètre situé directement au niveau de la décharge (Piezo PP1') est intéressant : là encore, le PCB 28 et le PCB 52 dominent, à 29 % et 52 %. Ce profil se retrouve après l'embouchure de la Sarine dans l'Aar et dans le canal de Hagneck (P8) juste avant son embouchure dans le lac de Biene (figures 51 et 52).

Figure 53 : Profil normalisé des i-PCB pour les sites échantillonnés de la Sarine. Valeurs pour la décharge « La Pila » (moyennes de juin 2010 à juillet 2015 ; 11 campagnes de mesures et 21 points de mesure) comparées à celles de la Sarine, à partir de Laupen (moyenne de novembre 2011, $n = 4$).

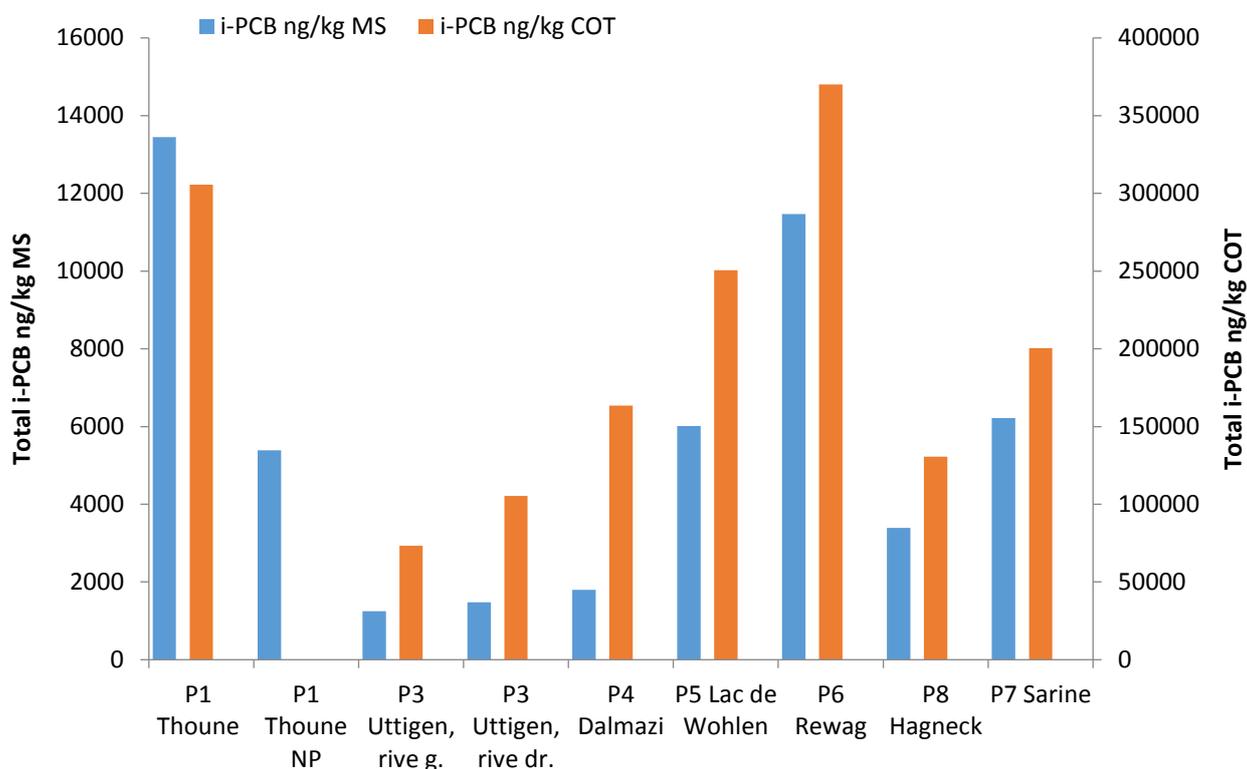


7.2.3 Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans l'Aar

En octobre 2010, des échantillons de sédiments ont été prélevés sur les différents sites parallèlement au déploiement des capteurs passifs en PDMS. Les résultats des analyses sédimentaires sont présentés à la figure 54. Compte tenu des vitesses d'écoulement élevées au niveau de Steffisburg, il n'a pas été possible de prélever d'échantillon de sédiment sur ce site (P2). À noter qu'il n'y a quasiment pas de sédiments à cet endroit et que le fond du lit du cours d'eau se compose essentiellement de pierres grossières. Des concentrations élevées d'i-PCB (13 500 ng/kg MS) et de dl-PCB (TEQ-OMS de 7,1 ng/kg MS) ayant été relevées à Thoun (site P1) – résultats qui ont été confirmés par une seconde analyse –, de nouveaux prélèvements ont été effectués sur ce site en mai 2011, marqués P1 Thoun NP (nouveau

prélèvement). Comme le montre la figure 54, les valeurs élevées mesurées lors du premier prélèvement d'échantillon n'ont pas été confirmées lors du second : en mai 2011, les concentrations d'i-PCB s'établissaient à 5400 ng/kg MS, soit un recul de 60 % par rapport à octobre 2010, le TEQ-OMS à 0,87 ng/kg MS, soit un recul de 88 % par rapport à octobre 2010. Les résultats des analyses sédimentaires de mai 2011 se rapprochent donc plus des résultats de l'analyse d'octobre 2010.

Figure 54 : Total des six i-PCB dans les échantillons de sédiments prélevés dans l'Aar en 2010, en ng/kg MS (segment bleu) et en ng/kg COT (segment rouge)



Les teneurs en i-PCB des échantillons de sédiments analysés se situaient entre 1200 et 13 000 ng/kg MS. Elles ne reflètent pas nécessairement une source ponctuelle de PCB, mais peuvent être considérées comme une contamination de fond. À Uttigen (site P3), des valeurs relativement faibles ont été relevées sur les deux rives (1200-1500 ng/kg MS). Ces valeurs vont croissant à mesure que l'on progresse vers l'aval (lac de Wohlen/site P5 et Rewag/site P6), atteignant 11 500 ng/kg MS. La même tendance s'observe lorsque l'on détermine les teneurs en PCB à partir du carbone organique total (COT). Comme le montre le tableau 7, la part de COT se situe entre 1,1 et 4,4 %. Lors du deuxième échantillonnage à Thoune, la teneur en COT n'a malheureusement pas été déterminée. Les teneurs relevées dans la Sarine (P7) et le canal de Hagneck (P8), respectivement de 6200 et 3400 ng/kg MS, sont légèrement inférieures à celles relevées à Rewag (P6).

Tableau 7 : COT des échantillons de sédiments prélevés dans l'Aar, en % de la matière sèche (MS)

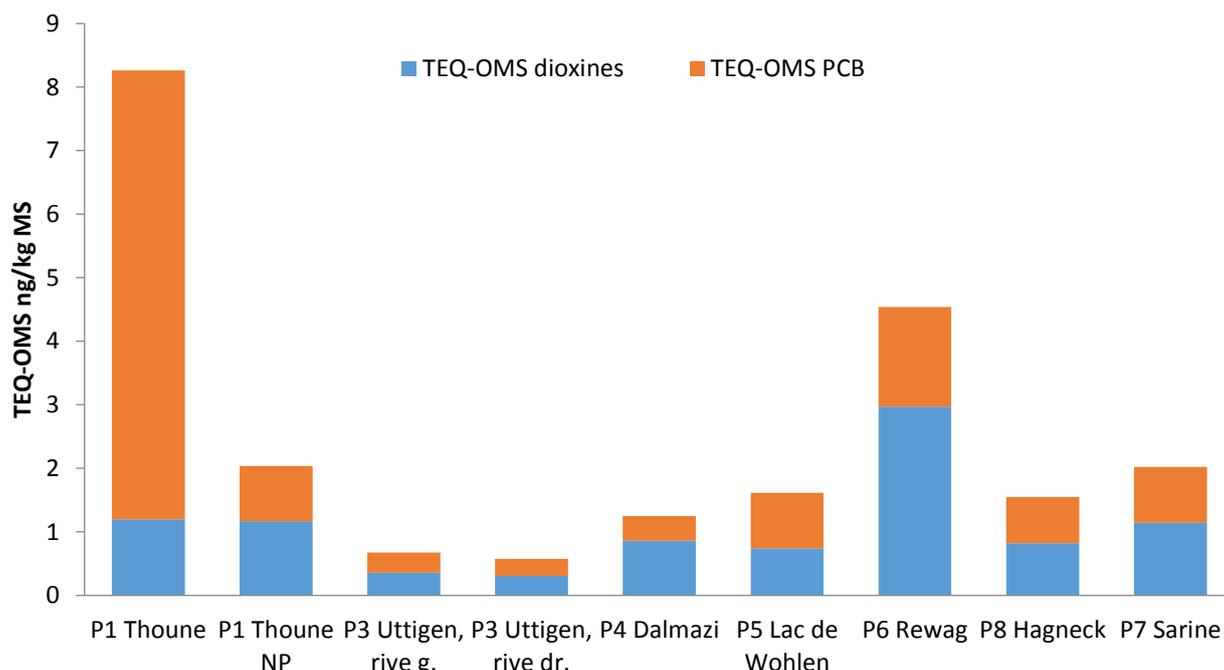
Sites échantillonnés	COT en %	Sites échantillonnés	COT en %
P1 Thoune	4,4 ± 0,4	P5 Lac de Wohlen, Eymatt	2,4 ± 0,4
P1 Thoune NP	non déterminé	P6 Aar, Rewag	3,1 ± 0,5
P3 Uttigen, rive dr.	1,7 ± 0,2	P7 Sarine SA51	2,6 ± 0,4
P3 Uttigen, rive g.	1,4 ± 0,4	P8 Aar, canal de Hagneck	3,1 ± 0,6
P4 Pont Dalmazi	1,1 ± 0,1		

La figure 55 représente le TEQ-OMS global (dl-PCB et dioxines) des échantillons de sédiments prélevés dans l'Aar. La valeur élevée relevée sur le site P1 (plus de 8 ng TEQ-OMS/kg MS) s'explique par la forte teneur en dl-PCB (7,1 ng/kg MS), soit 86 % du TEQ-OMS global. La part des dl-PCB dans le TEQ-OMS total est nettement plus faible dans les autres échantillons : en moyenne 43 % ± 8,1, ce qui signifie que les dioxines prédominent (57 % ± 8,1). Avec une part de dioxines de 57 % et de dl-PCB de 43 %, les échantillons prélevés en mai 2011 à Thoune (P1 Thoune NP) présentent le même schéma de répartition que les autres. Il n'a pas été possible de déterminer pourquoi les valeurs étaient nettement plus élevées pour le premier échantillon prélevé à Thoune (P1). Sans doute était-ce dû à une erreur de prélèvement, à l'hétérogénéité du matériel échantillonné, à une co-élution de substances interférentes pendant la chromatographie gazeuse ou à une contamination de l'échantillon en laboratoire.

Si l'on exclut le premier prélèvement réalisé à Thoune (P1), le TEQ-OMS global moyen est d'environ 1,8 ng/kg MS. La valeur la plus faible (0,58 ng/kg MS) a été mesurée à Uttigen (P3, rive dr.), la plus élevée (4,5 ng/kg MS) à Rewag (P6). On observe donc la même tendance que pour les i-PCB, à savoir un accroissement des valeurs d'Uttigen vers Rewag. Les résultats se situent néanmoins dans des limites acceptables. En 2008, dix prélèvements d'échantillons entre Uttigen et l'embouchure de l'Aar dans le lac de Bienne avaient révélé un TEQ-OMS de 0,046 à 0,64 ng/kg MS pour les dl-PCB, soit un TEQ-OMS global de 0,1-1,5 ng/kg MS. Pour cette série de mesures, la valeur la plus élevée avait également été relevée sur le site P6 (Rewag). Une tendance qui n'était pas clairement identifiable avec les capteurs passifs semble donc se confirmer pour les sédiments. N'oublions pas toutefois que la vitesse d'écoulement influe considérablement sur les teneurs en PCB dans les capteurs passifs et que les valeurs relevées à Rewag (P6) et dans le canal de Hagneck (P8) auraient été bien plus élevées si l'on avait corrigé les vitesses d'écoulement (cf. la figure 50). À noter également la faible concentration d'i-PCB et le faible TEQ-OMS total dans les sédiments sur le site P7 (Sarine), par rapport au site P6 (Rewag). Alors que dans les capteurs passifs, les valeurs les plus élevées pour les i-PCB et les dl-PCB ont été relevées dans la Sarine (P7), dépassant largement celles relevées sur les autres sites (facteurs 17 et 10), les concentrations dans les sédiments étaient inférieures respectivement de 56 et 66 % dans la Sarine (P7) et le canal de Hagneck (P8) par rapport à Rewag (P6). Il n'y a donc pas de corrélation entre les résultats des analyses sédimentaires et ceux obtenus avec les capteurs passifs. Dans la mesure où les capteurs passifs détectent essentiellement les PCB solubles dans l'eau, et où les sédiments fixent essentiellement les PCB liés aux particules, il est

normal que les résultats ne coïncident pas pour les deux phases. De plus, il ne faut pas oublier que les sédiments peuvent être re-suspendus et transportés sur de grandes distances et qu'à la différence des capteurs passifs, ils ne reflètent pas nécessairement la contamination par les PCB du site échantillonné. L'âge du sédiment, sa teneur en COT et sa capacité à accumuler des PCB influent également sur les concentrations de polluants relevées.

Figure 55 : TEQ-OMS des échantillons de sédiments prélevés dans l'Aar en octobre 2010, en ng/kg MS



7.3 Étude de cas – La Sarine

Les analyses réalisées sur les poissons capturés dans la Sarine à proximité de la décharge « La Pila » ont révélé que la plupart des échantillons individuels et groupes d'échantillons présentaient des teneurs en PCB largement excessives, qui dépassaient d'un facteur 10 les valeurs limites de 8 pg TEQ-OMS/g PF de l'époque spécifiées dans l'OSEC. Pour le détail des analyses, on pourra se référer au rapport « Polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux en Suisse » (Schmid et al. 2010). Des analyses plus récentes, effectuées sur des poissons capturés entre mai et juillet 2010 ainsi qu'entre mars et avril 2011 montrent un tableau similaire : les 32 échantillons de diverses espèces de poissons capturés en aval de « La Pila », jusqu'au lac de Pérolles, excédaient sensiblement les valeurs limites. Plusieurs échantillons se situaient même nettement au-dessus des teneurs en PCB maximales détectée jusque là (96 pg TEQ-OMS/g PF). Une valeur de 329 pg TEQ-OMS/g PF a même été relevée dans une truite de 696 g, soit 41 fois les concentrations admissibles de l'époque (www.fr.ch/pila/fr/pub/actualites.cfm). Les poissons pêchés entre mars et avril 2011 dans la Gérine et la Sarine jusqu'à Fribourg en aval présentaient eux aussi des teneurs en PCB excessives. Dans la Gérine, c'étaient essentiellement les poissons pêchés dans la zone du Bois du Dévin, à proximité immédiate de la Sarine, qui dépassaient le plus fortement les

valeurs limites. Plus en aval, les poissons semblaient moins touchés, avec des teneurs en PCB restant largement sous la limite admissible. Dans la Sarine près de Fribourg, la moitié environ des poissons examinés présentaient des teneurs excessives en PCB, alors que les valeurs se maintenaient juste en dessous de la limite pour les poissons restants (www.fr.ch/pila/fr/pub/actualites.cfm). Ainsi, plus l'on s'éloigne de la décharge « La Pila », plus les teneurs en PCB décroissent.

7.3.1 Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de la Sarine

Trois sites ont été choisis pour l'expérience : le premier à proximité immédiate de la décharge « La Pila (P2) », le deuxième sur la rive droite du cours d'eau, en aval de la centrale de Hauterive, en amont de la décharge (P1) et le troisième environ 800 m après la décharge, au milieu du cours d'eau (P3), juste avant l'embouchure de la Gérine. Les échantillons de sédiments ont été prélevés aux mêmes endroits, marqués par des points rouges dans la figure 56. Pour plus de détails concernant les échantillons, on se référera au tableau 8.

Tableau 8 : Détails des sites de prélèvement à proximité de la décharge « La Pila », dans le canton de Fribourg

Sites échantillonnés	Coordonnées	Temps d'exposition
P1 Amont de « La Pila »	576242 / 180032	4 semaines
P2 « La Pila »	575926 / 180147	4 semaines
P3 Aval de « La Pila »	575985 / 180800	4 semaines

Figure 56 : Sites de prélèvement de sédiments et d'implantation de capteurs passifs à proximité de la décharge « La Pila »

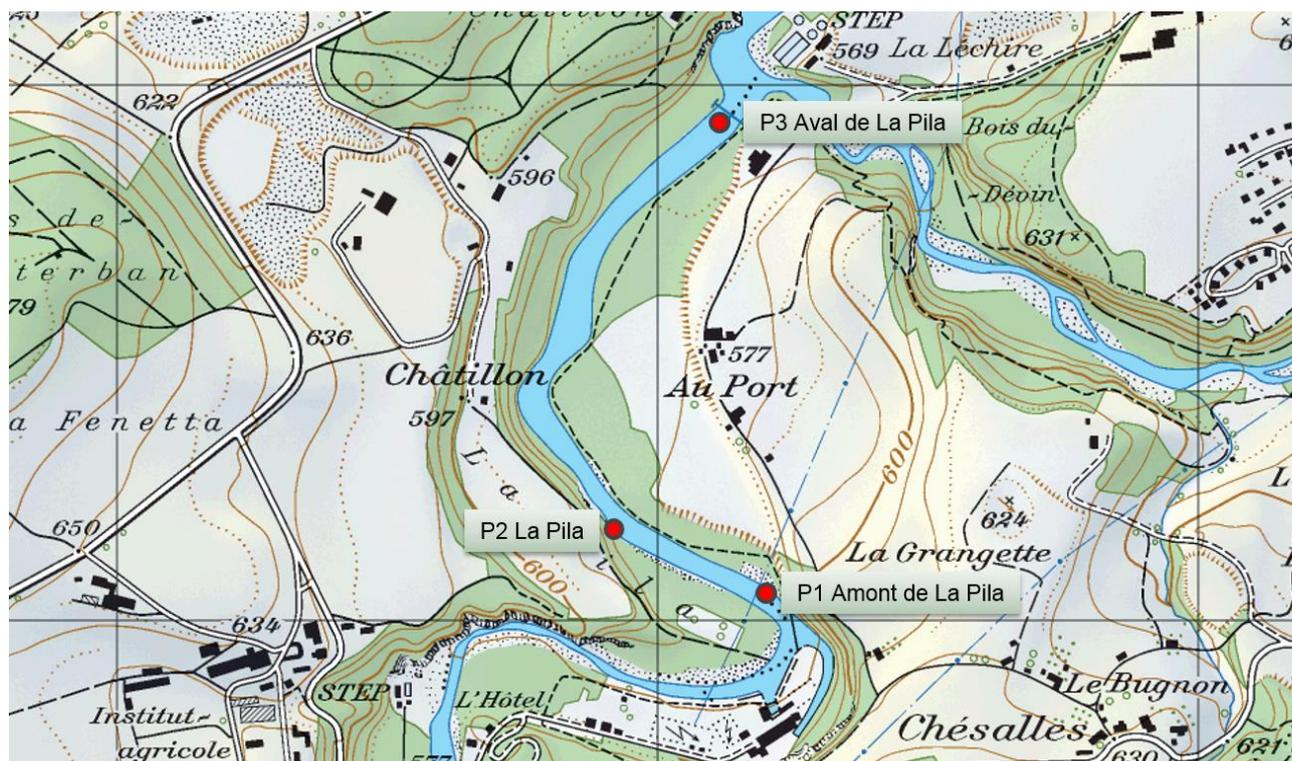
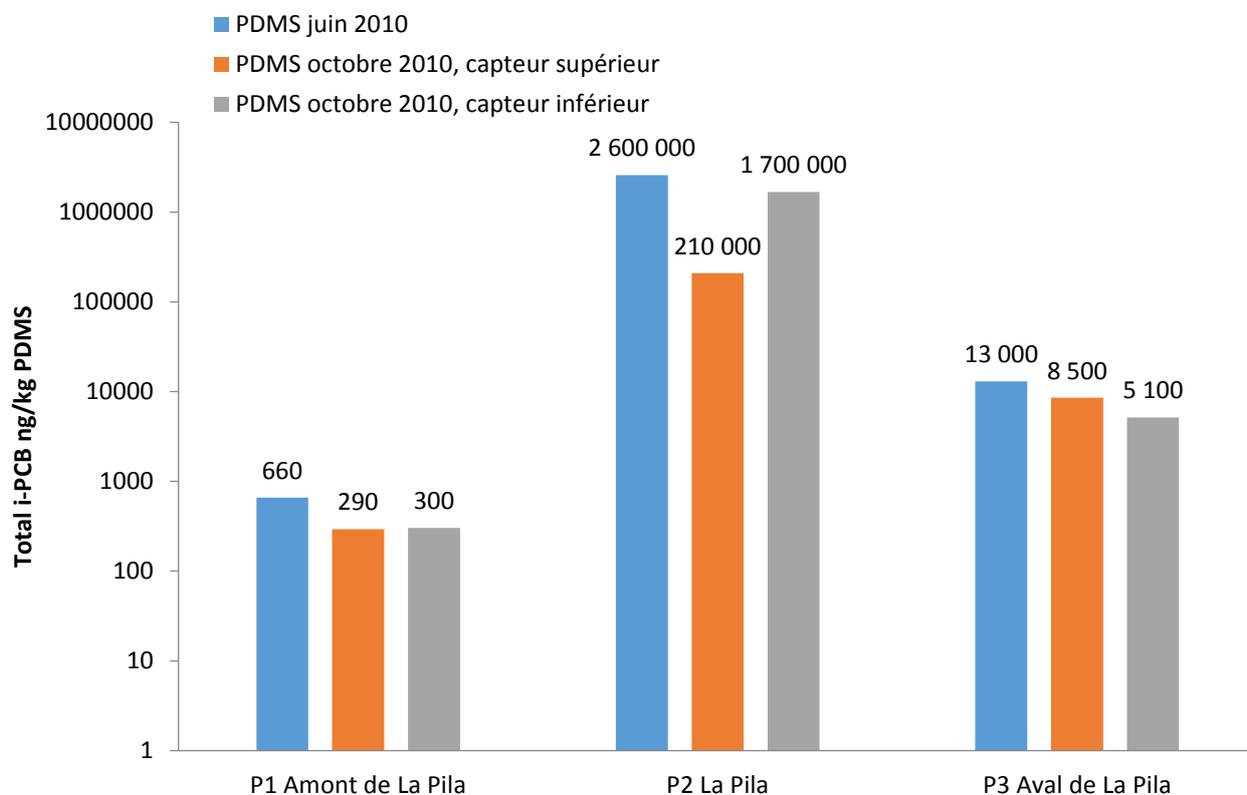


Figure 57 : Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS entre juin et octobre 2010, après quatre semaines d'exposition dans la Sarine, présentés selon une échelle logarithmique. Une valeur globale est indiquée pour les six i-PCB (en ng/kg PDMS).



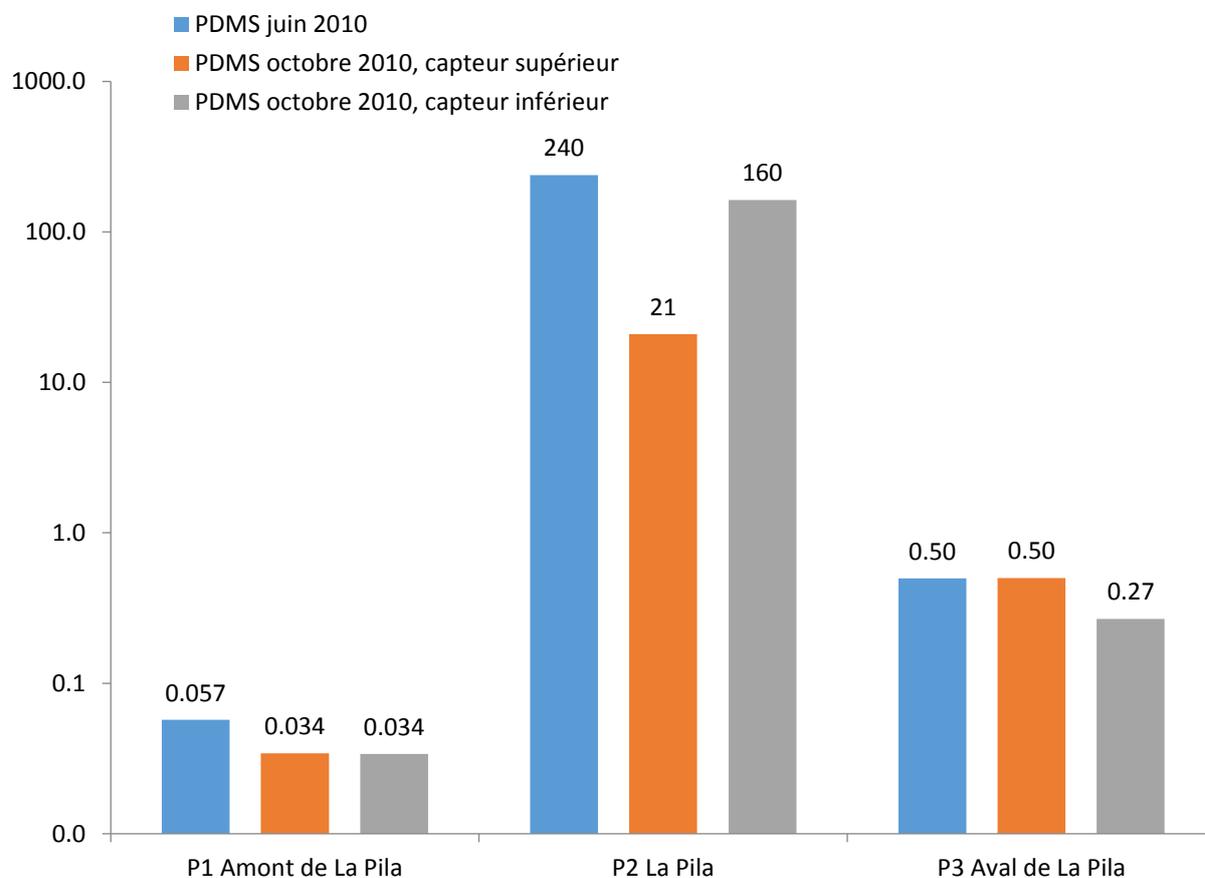
La figure 57 présente les résultats obtenus lors des deux campagnes de mesures réalisées à l'aide de capteurs en PDMS à proximité de « La Pila ». Les valeurs relevées sur le site P1, en amont de la décharge, sont relativement basses (environ 290-660 ng i-PCB/kg PDMS), ce qui signifie que les eaux de la Sarine ne sont pas excessivement contaminées par les PCB dans cette région. Ce résultat était prévisible, dans la mesure où le site P1 est situé légèrement en amont et sur la rive opposée à la décharge. D'où le choix de ce site comme possible site de référence présentant une faible contamination aux PCB. La situation est différente pour les sites P3 et P2. C'est à proximité immédiate de la décharge « La Pila » (P2) qu'ont été mesurés les taux de contamination les plus élevés : environ 210 000-2 600 000 ng i-PCB/kg PDMS, soit au maximum 2,6 mg/kg PDMS. Le capteur passif d'un poids de 40 g a donc recueilli environ 0,1 mg d'i-PCB sur le seul mois de juin 2010. C'est dire si le cours d'eau présentait de fortes teneurs en PCB à cet endroit. C'est également là que l'on a retrouvé dans les sédiments de petits morceaux de composants de condensateurs, ce qui signifie que des condensateurs remplis de PCB étaient en contact direct avec les sédiments et la phase aqueuse, libérant de très grandes quantités de PCB. Le site de prélèvement P3, situé à environ 800 m en aval du site P2, présentait toujours une contamination élevée aux PCB, de l'ordre de 5100 à 13000 ng/kg PDMS. Les taux de contamination étaient cependant inférieurs à ceux du site P2 d'un facteur de 200 à 300. Cela pourrait être dû à la forte dilution qu'entraîne le débit relativement élevé que connaît la Sarine (80 m³/s environ) lorsque l'usine hydroélectrique située à proximité immédiate de la décharge démarre sa production. Par ailleurs, le capteur passif P2 se situait vraisemblablement très

près du « hot spot », soit l'endroit le plus fortement contaminé aux PCB, ce qui explique les quantités sensiblement plus importantes que le capteur a absorbées.

Les résultats des relevés de juin et d'octobre 2010 ont montré la même tendance dans les concentrations de PCB, soit une contamination modérée au site P1, très élevée au site P2 et encore assez marquée au site P3. Ces résultats concordent très bien, surtout si l'on considère que l'absorption de PCB par les capteurs dépend fortement de la vitesse d'écoulement, de la température et de l'éventuel biofilm pouvant se former à la surface des capteurs. Les températures élevées et les débits plus importants enregistrés en été ont entraîné une plus forte diffusion des PCB dans les capteurs, ce qui explique les teneurs légèrement plus élevées mesurées en juin 2010. Par ailleurs, il faut s'attendre, lorsque la température de l'eau augmente, à une plus grande solubilité des PCB hydrophobes dans la phase aqueuse, ce qui s'est traduit par des concentrations plus élevées en PCB dans les capteurs. Si l'on prend la moyenne des concentrations mesurées dans les capteurs supérieurs et inférieurs en octobre 2010 pour la comparer avec celle des relevés de juin 2010, on obtient une dispersion des valeurs selon un facteur de 2,2 pour le capteur P1, de 1,9 pour le capteur P2 et de 2,7 pour le capteur P3. Étant données les conditions décrites plus haut, on peut considérer qu'il s'agit là d'une dispersion modérée. À noter que les différences dans les conditions hydrologiques prévalant en été et en automne dans la Sarine influent elles aussi sur la dissolution et la diffusion des PCB provenant de la décharge. Enfin, lorsque la centrale hydroélectrique est arrêtée, le niveau de la Sarine baisse de près d'un mètre et son débit passe de 80 m³/s à environ 4 m³/s. Ces variations cycliques du niveau des eaux contribuent elles aussi à la diffusion des PCB provenant de la décharge.

La concentration en PCB mesurée en octobre 2010 à proximité immédiate de « La Pila » (site P2) dans le capteur supérieur était huit fois plus faible que celle mesurée dans le capteur inférieur, et même douze fois plus faible que la valeur mesurée en juin 2010. Il est difficile d'expliquer entièrement ce phénomène. Il est possible que le capteur inférieur, situé à proximité immédiate des sédiments contaminés et du « hot spot », ait accumulé sensiblement plus de PCB que le capteur placé légèrement plus haut, où l'effet de dilution est plus marqué. Cela ne change rien au fait que le site P2 présente une forte contamination par les PCB. Comme le montre la figure 58, le résultat est le même si l'on considère le coefficient global de toxicité (TEQ-OMS).

Figure 58 : TEQ-OMS global dans les capteurs passifs en PDMS déployés en juin 2010, après quatre semaines d'exposition dans la Sarine, présenté selon une échelle logarithmique et exprimé en ng/kg PDMS



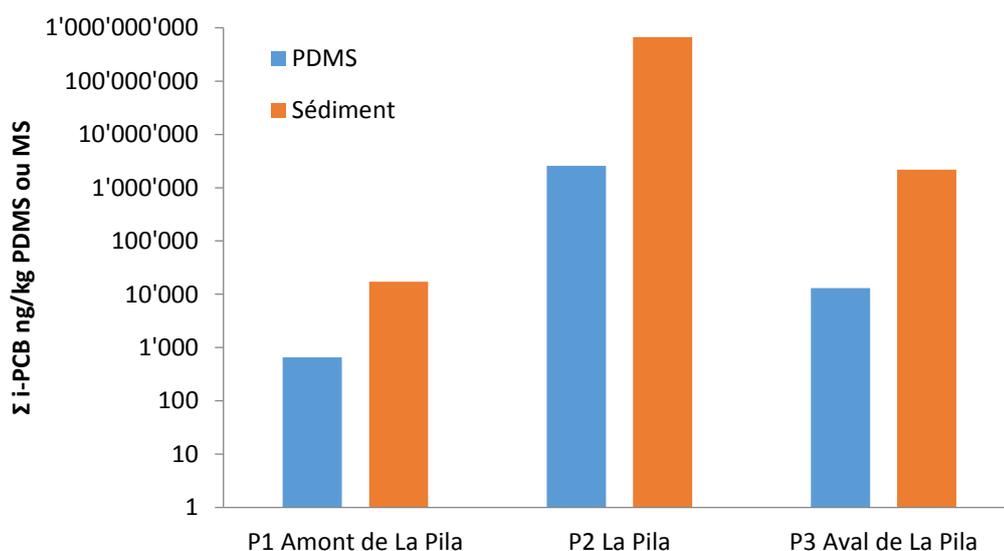
La valeur la plus élevée (240 ng TEQ-OMS/kg PDMS) mesurée en juin 2010 sur le site P2 est environ 4200 fois supérieure à celle mesurée sur le site P1, en amont de la décharge (0,057 ng/kg). On observe sensiblement le même écart lorsque l'on considère les teneurs pour les six i-PCB (facteur de 3900). Entre les sites P2 et P3 (Aval de « La Pila »), le facteur est de 200 pour les i-PCB et d'environ 480 pour le TEQ-OMS. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les dl-PCB, dont la teneur transparaît dans le TEQ-OMS, se lient davantage aux particules (carbone organique, p. ex.) pendant leur transport dans la phase aqueuse, et que les quantités pouvant être accumulées dans les capteurs en PDMS sont moindres sur le site P3 en aval de « La Pila ».

7.3.2 Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans la Sarine

L'analyse sédimentaire présente sensiblement le même tableau que l'analyse des capteurs en PDMS (cf. la figure 59). Sur le site P1 en amont de « La Pila », on recense des concentrations de PCB dans les sédiments relativement faibles (de l'ordre de 17 000 ng i-PCB/kg MS, soit 17 µg/kg MS). Dans le cas d'une contamination diffuse et non spécifique par les PCB, les concentrations dans les cours d'eau suisses sont comprises entre 1 et 20 µg i-PCB/kg MS. Les sédiments présentant des teneurs de l'ordre de 10 µg i-PCB/kg MS sont

considérés comme faiblement contaminés. Il faut que les concentrations soient nettement plus élevées pour qu'une contamination par les PCB soit considérée comme sérieuse. L'ouvrage de Schmid *et al.* 2010 donne une vue d'ensemble de la contamination des sédiments des cours d'eau suisses par les PCB. Les teneurs en PCB relevées en amont de « La Pila » (site P1) sont considérées comme une contamination de fond. Des valeurs nettement supérieures ont été relevées sur les sites P2 (« La Pila ») et P3 (Amont de « La Pila »). Le sédiment prélevé sur le hot-spot (P2) affiche une teneur de 660 mg i-PCB/kg MS, une valeur extrêmement élevée. Si l'on multiplie cette valeur par 5, on obtient approximativement la teneur totale en PCB dans le sédiment (Robertson et Hansen, 2001), soit 3,3 g PCB/kg MS (0,33 %!). Cette teneur extrêmement haute ne peut s'expliquer que par le fait que sur le site P2, des condensateurs contenant des PCB ont été en contact direct avec le sédiment et la phase aqueuse. Cette contamination correspond à celle détectée au même endroit au moyen des capteurs passifs en PDMS. Sur le site P3, en aval de « La Pila », la teneur en PCB dans le sédiment n'est plus que de 2,2 mg i-PCB/kg MS, une valeur 13 fois supérieure à la plus haute valeur mesurée jusque là dans la Sarine, au niveau de la passerelle de Marly, non loin du site P3 (167 µg i-PCB/kg MS, Schmid *et al.* 2010). L'écart entre la concentration en i-PCB dans les sédiments et dans les capteurs passifs en PDMS est de 26 pour le site P1 (Amont de « La Pila »), de 258 pour le site P2 (« La Pila ») et de 168 pour le site P3 (Aval de « La Pila »). Cela montre d'une part que les sédiments constituent des cibles pour les PCB hydrophobes et d'autre part que la faible solubilité des polluants n'entraîne pas un accroissement proportionnel des concentrations de PCB dans la phase aqueuse, et donc dans les capteurs passifs.

Figure 59 : Total pour les six i-PCB dans les capteurs passifs en PDMS et les échantillons de sédiments à proximité de la décharge « La Pila » en juin/juillet 2010, présenté selon une échelle logarithmique, exprimé en ng/kg PDMS ou MS



Les valeurs TEQ-OMS des trois échantillons de sédiments sont les suivantes : 1,5 ng/kg pour le site P1 (Aval de « La Pila »), 170 ng/kg pour le site P3 (Aval de « La Pila ») et 57 000 ng/kg pour le site P2 (« La Pila »). Ces résultats viennent confirmer l'extrême contamination par les dl-PCB à proximité immédiate de la décharge et une forte contamination en aval. L'écart entre le TEQ-OMS des sédiments et le TEQ-OMS mesuré dans les capteurs passifs est comparable à celui constaté entre les concentrations d'i-PCB dans les sédiments et dans les capteurs passifs : 26 pour le site P1, 240 pour le site P2 et 340 pour le site P3.

Les valeurs de PCB relevées dans les capteurs passifs concordent avec celles relevées dans les sédiments à proximité immédiate de « La Pila ». Les résultats des trois séries de mesures effectuées au moyen des capteurs passifs en juin 2010 sont semblables à ceux des trois séries de mesures effectuées en octobre 2010.

7.4 Étude de cas – La Birse

Les analyses effectuées sur des poissons pêchés dans la Birse entre Reconvilier et Münchenstein en 2008 et 2009 ont révélé des niveaux de contamination préoccupants en aval du barrage de Choindex. Les teneurs mesurées dans certains échantillons individuels et groupes d'échantillons étaient sept fois supérieures aux valeurs limites admissibles de 8 pg TEQ-OMS/g PF qui étaient valides à l'époque. Celles relevées dans les échantillons prélevés entre le barrage de Choindex et Courrendlin étaient comprises entre 8 et 40 pg TEQ-OMS/g PF. Les poissons contaminés ne provenaient pas uniquement de la zone en aval de Choindex, certains ayant été pêchés près de Münchenstein. En amont de Choindex, les teneurs en PCB décelées dans les échantillons étaient soit inférieures aux valeurs admissibles, soit les dépassaient de justesse, à environ 11 pg TEQ-OMS/g PF. La proportion de dl-PCB dans le TEQ-OMS total était de 93 % en moyenne (Schmid et al. 2010). Les poissons pêchés dans les bras latéraux à proximité de la source de la Birse (Sorner et Scheulte) ne présentaient quant à eux que de très faibles teneurs en PCB, à 1,6 pg TEQ-OMS/g PF.

7.4.1 Résultats obtenus pour les capteurs passifs en PDMS déployés le long de la Birse

Pour un premier repérage de la source probable de contamination aux PCB dans le bassin versant de la Birse, entre Reconvilier et Münchenstein, on a disposé des capteurs passifs en PDMS sur treize sites répartis sur quelque 60 km le long de la Birse, ainsi que sur un site sur la Lützel et un autre sur la Lüssel (sites de référence). La première campagne de mesures a eu lieu en juin 2010. Le tableau 9 ainsi que les figures 60 et 61 contiennent des informations détaillées sur les sites de prélèvement notamment. Des échantillons de sédiments ont également été prélevés sur les quinze sites.

Tableau 9 : Détails concernant les sites de prélèvement de la Birse entre Reconvilier et Münchenstein (juin 2010)

Sites échantillonnés	Coordonnées	Vitesse d'écoulement [cm/s]	Température [°C]	Durée d'exposition
P1 Trame / Reconvilier	584840 / 231820	50	12,8	4 semaines
P2 Malleray	586892 / 231988	64	11,7	4 semaines
P3 Avant Moutier	594087 / 235084	49	12,1	4 semaines
P4 Après Moutier	595715 / 237388	54	12,9	4 semaines
P5 Roches	596330 / 239717	69	14,2	4 semaines
P6 Avant Choindez	596358 / 240437	49	15,2	4 semaines
P7 Choindez / stockage tuyaux	595828 / 240639	47	15,2	4 semaines
P8 Casino Courrendlin	594937 / 243722	72	15,3	4 semaines
P9 Pont de Courroux	594816 / 245666	54	15,0	4 semaines
P10 Riedes-Dessus	597962 / 249324	52	13,2	4 semaines
P11 Lützel	602957 / 251709	49	13,8	4 semaines
P12 Zwingen	606098 / 253525	50	15,0	4 semaines
P13 Lüssel	606957 / 253162	45	15,0	4 semaines
P14 Dornach	612665 / 258936	55	17,2	4 semaines
P15 Münchenstein	613635 / 263129	62	17,2	4 semaines

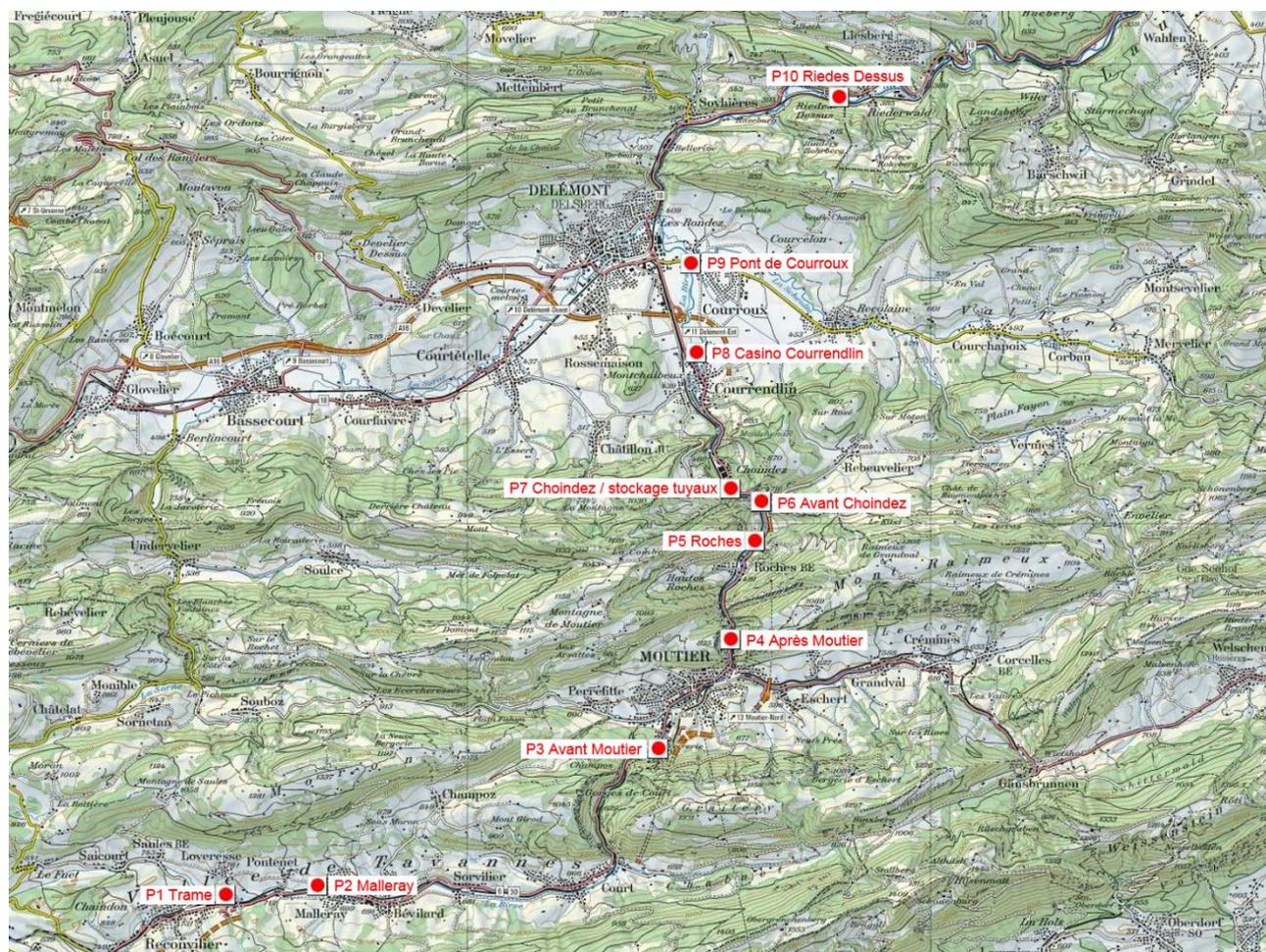
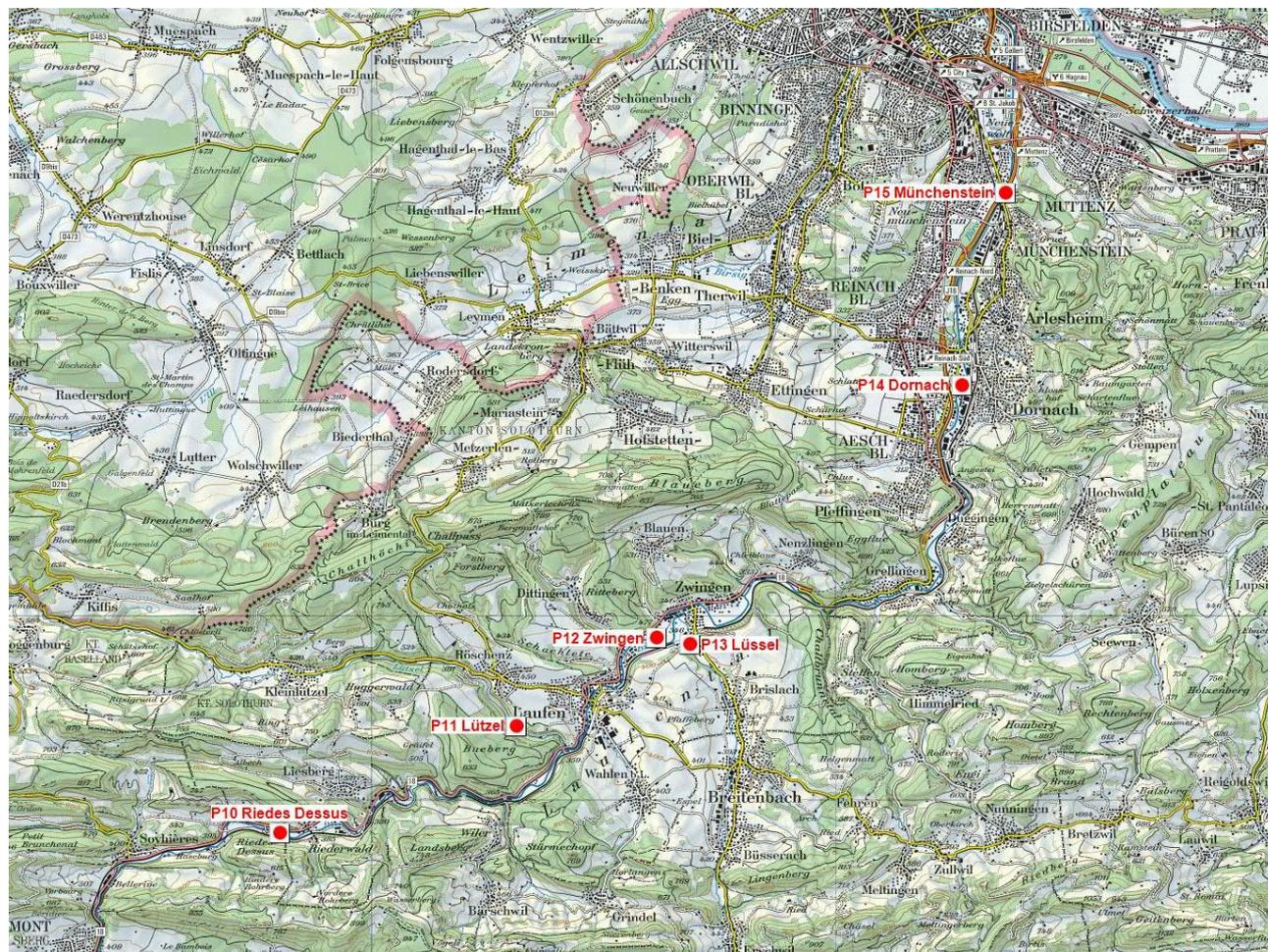
Figure 60 : Sites de prélèvement de sédiments et d'implantation de capteurs passifs de la Birse, juin 2010 (partie 1, P1 à P10)

Figure 61 : Sites de prélèvement de sédiments et d'implantation de capteurs passifs de la Birse, juin 2010 (partie 2, P10 à P15)



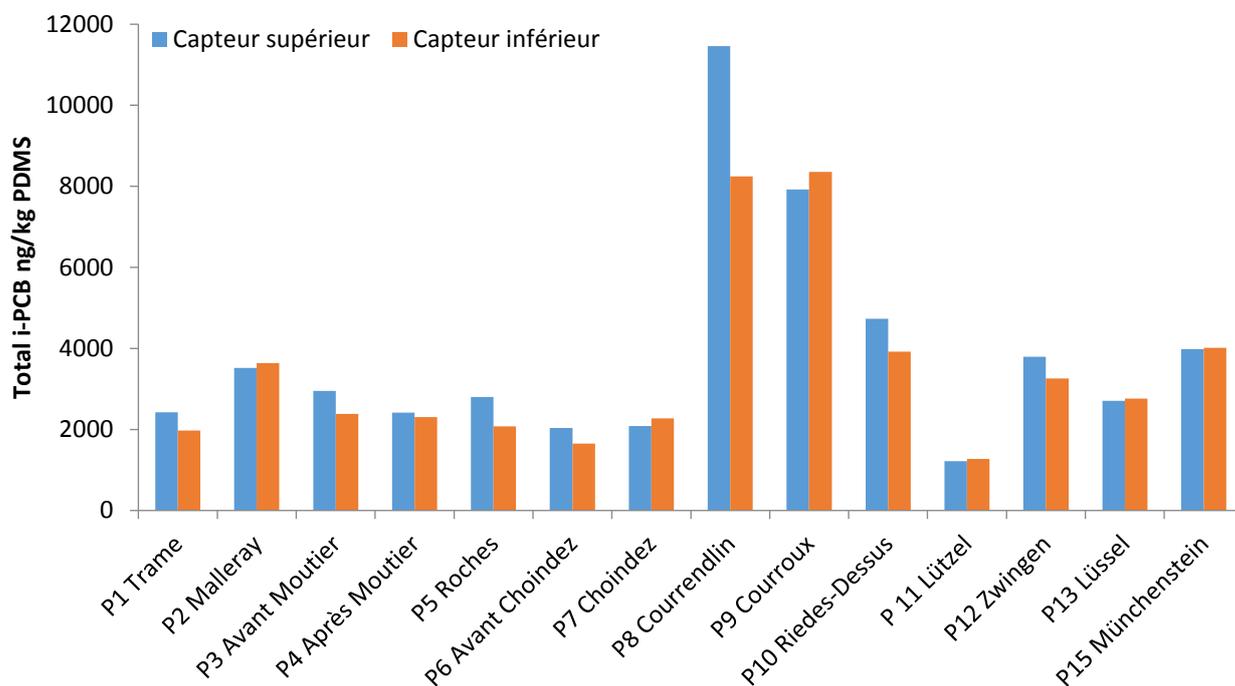
La figure 62 présente les résultats de la première campagne de mesures réalisée dans la Birse à l'aide de capteurs passifs en PDMS en juin/juillet 2010. Les capteurs ont été exposés quatre semaines durant et les sites contrôlés une fois par semaine. À l'exception du capteur placé près de Dornach (P 14), tous ont pu être récupérés sans peine à l'issue de la période définie. Le site de Dornach est une destination prisée des promeneurs, des nageurs et des amateurs de barbecues. Après une semaine, on a retrouvé le capteur dans un buisson situé sur la rive. Malgré un repositionnement dans le cours d'eau, le capteur avait totalement disparu la semaine suivante. Cela montre qu'il vaut mieux choisir pour les capteurs des emplacements discrets et peu fréquentés. Pendant la première campagne de mesures, le temps était relativement beau et stable, sans précipitations notables. Le débit moyen mesuré à Moutier la Charrue était de 2,72 m³/s (max. 11,1) en juin et de 1,40 m³/s (max. 7,52) en juillet ; de 9,84 m³/s (max. 41,5) et de 4,56 m³/s (max. 18,5) à Soyhières Bois du Treuil. À Münchenstein, on mesurait sur les mêmes périodes des débits moyens sur un mois de 14,2 (max. 57,7) et 5,91 m³/s (max. 24,6) (www.hydrodaten.admin.ch).

La figure 62 montre clairement une augmentation de la teneur totale en i-PCB après Choindez. Si les concentrations relevées entre les stations P1 Trame et P7 Choindez/stockage tuyaux étaient comprises entre 1700 et 3600 ng/kg PDMS, celles enregistrées près

de la station P8 Casino Courrendlin grimpaient à 11 500 ng/kg (capteur supérieur). Les teneurs en i-PCB mesurées à Courroux (P9) étaient légèrement inférieures, à 8400 ng/kg, baissant graduellement au fil du courant, avant de se stabiliser après Riedes-Dessus (P10) et jusqu'à Münchenstein (P15) à un niveau d'environ 3000-4000 ng/kg. Les bras secondaires, la Lützel (P11) et la Lüssel (P13), n'étaient quant à eux que modérément chargés en PCB, à 1300 et 2800 ng/kg respectivement. C'est avant tout pour la Lützel que l'on peut parler d'une contamination de fond aux PCB, ce que l'on soupçonnait lors du choix de ce site d'implantation.

La teneur moyenne en i-PCB calculée pour les capteurs passifs placés entre le site P1 Trame (affluent de la Birse) et P7 Choindez, sur la base de la moyenne entre les capteurs supérieurs et inférieurs de chaque site, s'établit à 2500 ng/kg PDMS. À Courrendlin (P8) et à Courroux (P9), les teneurs moyennes sont de 9900 et 8100 ng/kg respectivement, soit presque quatre fois plus. Il est intéressant de noter que ces concentrations de PCB correspondent assez exactement à celles relevées pour les poissons pêchés dans ces mêmes portions de cours d'eau, les teneurs les plus élevées ayant été mesurées en aval de Choindez. De nouveaux capteurs ont été positionnés et exposés durant quatre semaines pour contrôler les résultats de la première série de mesures. L'analyse des capteurs supérieur et inférieur de chaque site révèle des différences minimales entre les deux capteurs, avec un écart moyen de 12 % environ ($12,2 \pm 9,2$), un écart minimum de 0,79 % (P15) et un écart maximum de 28 % (P8). Pour huit des quatorze sites, les teneurs mesurées par le capteur inférieur ne sont pas aussi élevées que celles mesurées par le capteur supérieur, l'inverse étant vrai pour les six autres. Il est difficile de dire si ces différences sont dues aux conditions d'écoulement, d'autant que la marge d'erreur dans les mesures se situe dans une plage de 10 à 20 %, soit à peu près la différence entre les capteurs supérieurs et inférieurs.

Figure 62 : Résultats obtenus en juin/juillet 2010 pour les capteurs passifs en PDMS exposés durant quatre semaines dans la Birse entre Trame et Münchenstein. Une valeur globale est indiquée pour les six i-PCB en ng/kg PDMS.



La figure 63 présente les valeurs moyennes ainsi que l'écart entre les capteurs supérieurs et inférieurs. On n'a toutefois tenu compte que des sites de mesure de la Birse et de la Trame. Les bras latéraux que sont la Lützel et la Lüssel ne sont pas inclus dans la représentation, étant donnée leur faible contamination aux PCB. Si l'on met en rapport les concentrations d'i-PCB dans les capteurs passifs avec la distance d'écoulement, l'augmentation sensible des concentrations constatée après Choindez (P7) et leur diminution rapide après Courrendlin (P8) restent clairement visibles (voir figure 64). Le principal apport de PCB a lieu au kilomètre 21, près de Choindez, puis les concentrations diminuent relativement vite sur les 10 km qui suivent, du fait de la dilution. Ces valeurs coïncident assez bien avec les concentrations de PCB mesurées dans les poissons pêchés près de Choindez.

Figure 63 : Total des i-PCB absorbés par les capteurs après quatre semaines d'exposition dans la Birse, entre Trame et Münchenstein, en juin/juillet 2010. La figure présente les valeurs moyennes ainsi que l'écart entre les capteurs supérieurs et inférieurs.

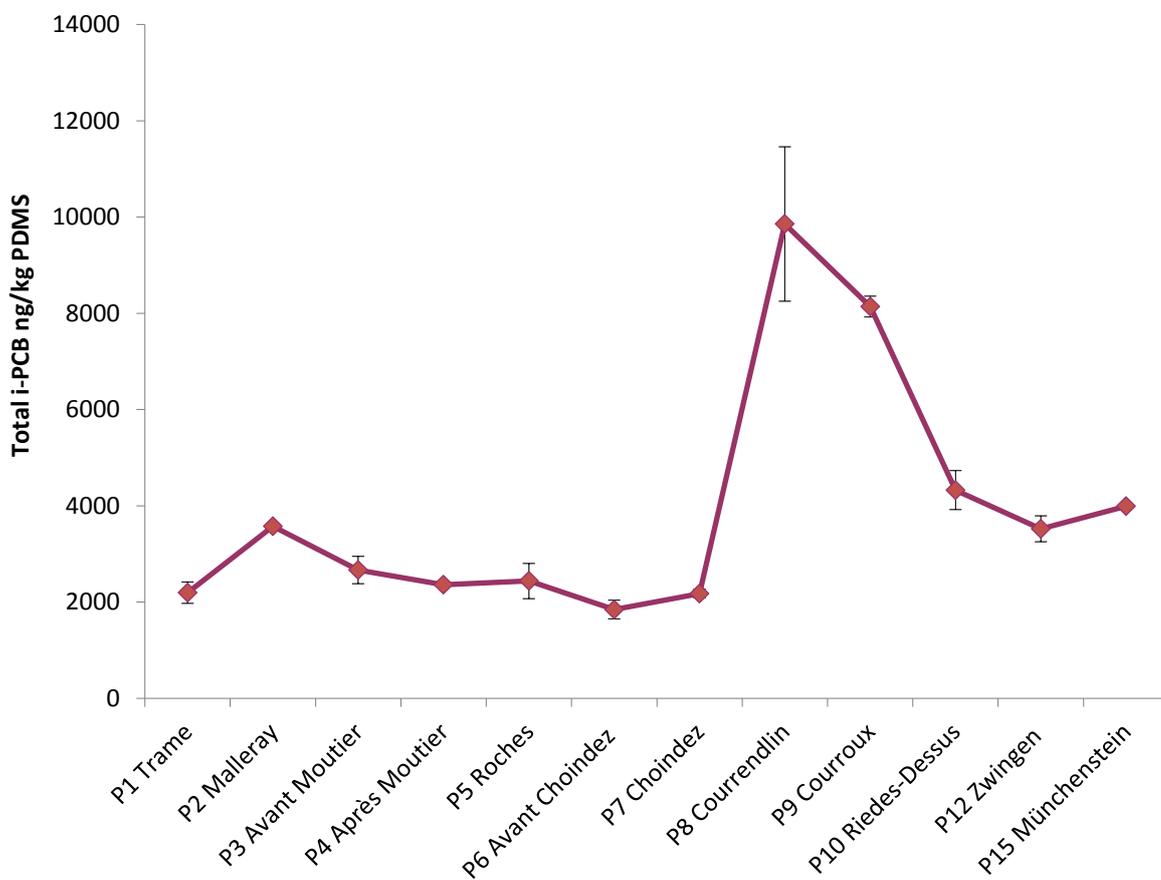
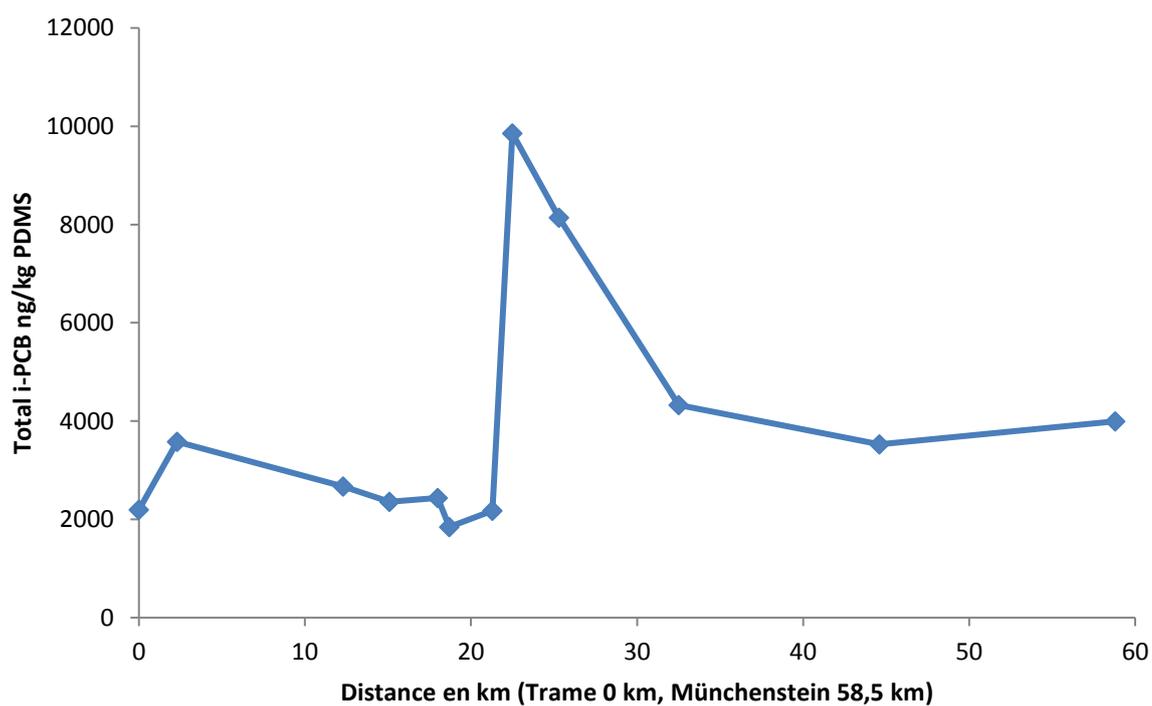
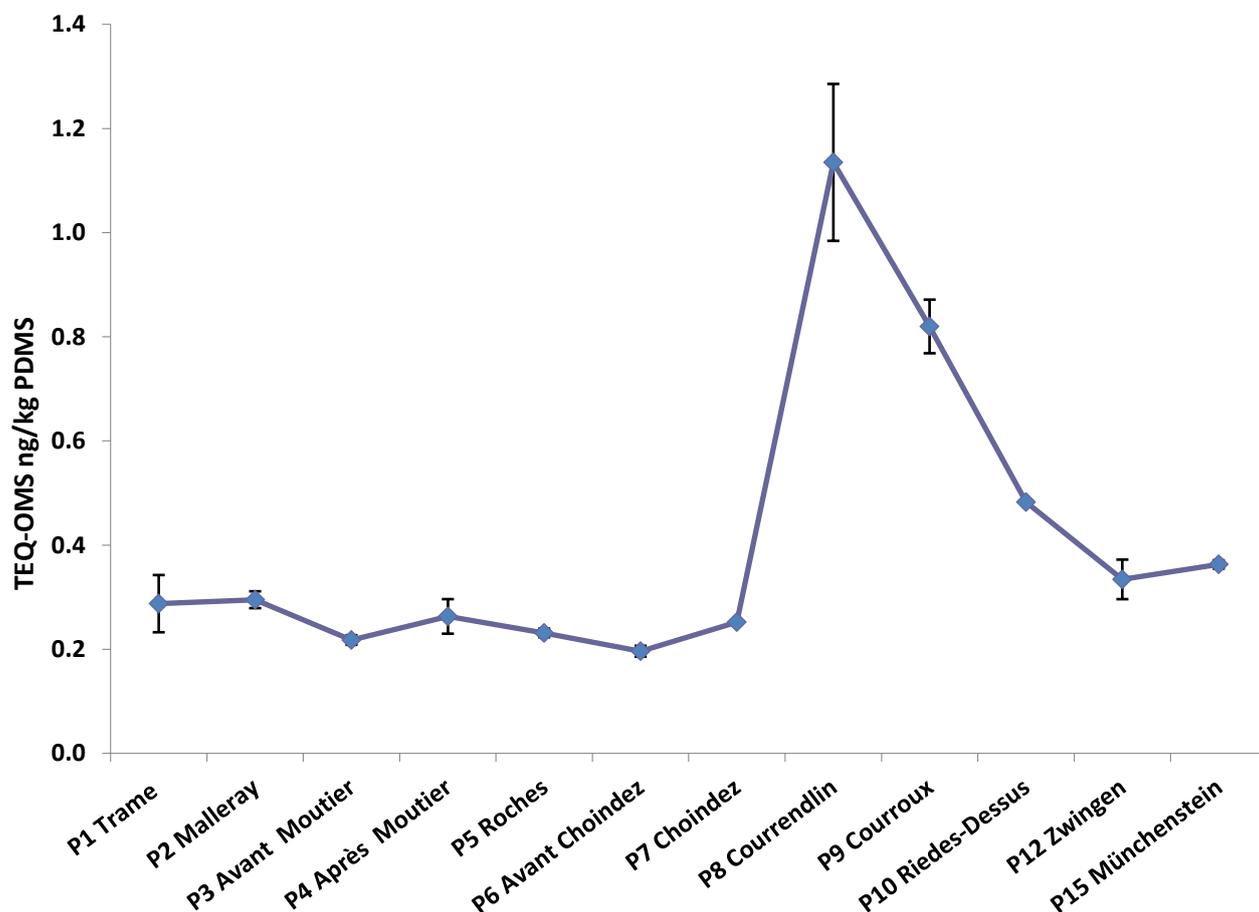


Figure 64 : Total des i-PCB absorbés par les capteurs passifs entre Trame et Münchenstein, mis en rapport avec la distance d'écoulement en km



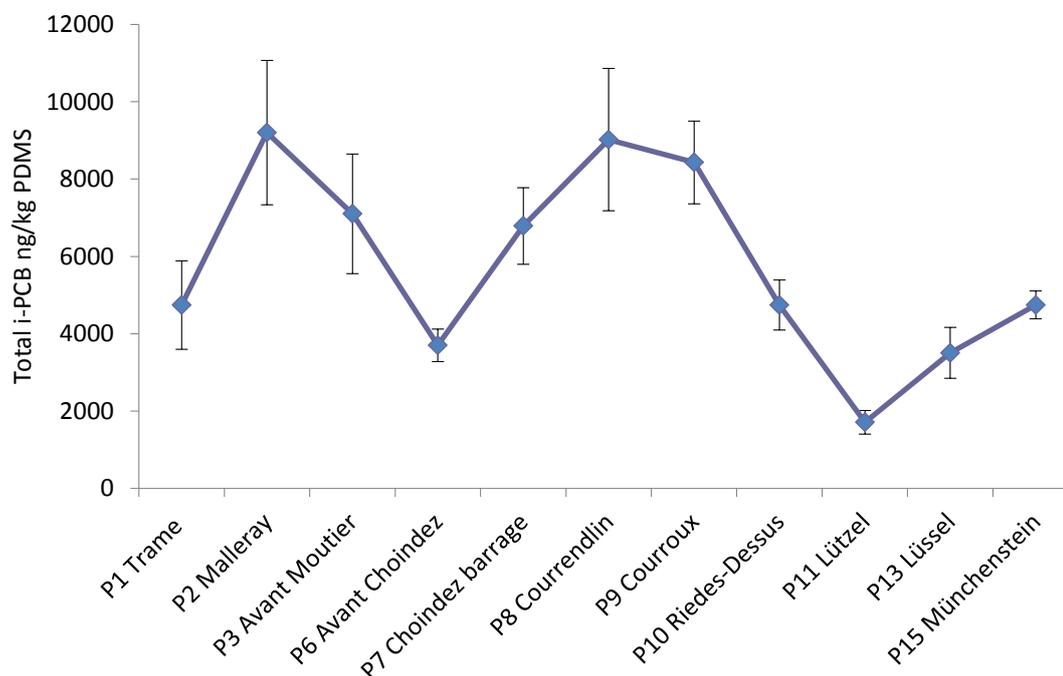
Comme le montre la figure 65, le tableau est le même pour les i-PCB que pour les dl-PCB et la valeur PCB-TEQ-OMS calculée sur la base de la valeur dl-PCB.

Figure 65 : TEQ-OMS des capteurs passifs en PDMS entre Trame (P1) et Münchenstein (P15). Les sites P1 Lützel et P13 Lüssel ne sont pas représentés, pas plus que le capteur de Dornach (P14), que l'on n'a pas retrouvé.



La seconde campagne de mesures a été effectuée directement après la première et a duré du 6 juillet au 19 août (6,5 semaines). Les conditions météo étaient différentes de celles qui présidaient à la première campagne de mesures, notamment du fait de crues survenues le 15 août. Le débit moyen était de 1,4 m³/s (max. 7,52) en juillet et de 3,58 m³/s (max. 39,2) en août à Moutier La Charrue, et de 4,56 m³/s (max. 18,5) en juillet et 13,4 m³/s (max. 137) en août à Soyhières Bois du Treuil. À Münchenstein, on a mesuré durant les mêmes périodes des moyennes de 5,91 m³/s (max. 24,6) et 17,5 m³/s (max. 160) (www.hydrodaten.admin.ch). Ce sont sans doute les crues du 15 août qui ont causé la perte de quatre des quinze capteurs positionnés dans le cours d'eau. Deux autres étaient enfouis sous le gravier et les pierres, mais ont été retrouvés après des recherches intensives.

Figure 66 : Total des i-PCB absorbés par les capteurs passifs en juillet et août 2010, après six semaines et demie d'exposition dans la Birse, entre Trame et Münchenstein. La figure présente les valeurs moyennes ainsi que l'écart entre les deux mesures.



Comme on le voit sur la figure 66, les valeurs mesurées en juillet/août 2010 diffèrent sensiblement de celles relevées en juin/juillet de la même année. Les écarts sont relativement importants et, dès Malleray (P2), le total des i-PCB atteint déjà la valeur maximale de 9200 ng/kg. Les valeurs baissent ensuite à nouveau avant de remonter en aval du barrage de Choindez (P7). C'est à Courrendlin (P8) que l'on mesure la deuxième valeur la plus haute de la série, à environ 9000 ng/kg. La situation à partir de Choindez (P7) correspond plutôt à celle constatée lors de la première campagne de mesures. À noter ici que le site de mesure P7 de la figure 61 n'est pas le même que celui de la première série de mesures, car le capteur passif placé dans le canal de Choindez à hauteur du stockage de tuyaux n'a pas pu être retrouvé. Fort heureusement, on avait disposé un second capteur en aval du barrage de Choindez, et c'est donc lui que l'on désigne par P7 Barrage de Choindez. S'il ne ressort pas de tendance claire pour les données obtenues dans le cadre de la campagne de mesures des i-PCB en juillet/août 2010, cela pourrait être dû au fait que les précipitations enregistrées durant cette période ont entraîné davantage de PCB 28, relativement hydrosoluble, à proximité des sites de Malleray (P2) et de Moutier (P3). Cela a induit une forte augmentation du total des i-PCB mesurés sur ces sites, et a masqué les tendances qui étaient jusque là clairement visibles. Les profils d'i-PCB sont représentés dans la figure 67. Les teneurs importantes en i-PCB 28 relevées dans les capteurs des sites P2 et P3 sont clairement visibles. Une représentation graphique du total des i-PCB sans le PCB 28 révèle nettement une tendance qui coïncide avec celle constatée lors de la première campagne de mesures. C'est ce que représente la figure 68, avec le TEQ-OMS, mais sans les valeurs mesurées dans la Lützel (P11) et la Lüssel (P13).

Figure 67 : Profil des i-PCB relevés dans les capteurs passifs en juillet/août 2010 après une exposition de six semaines et demie dans la Birse entre Trame et Münchenstein

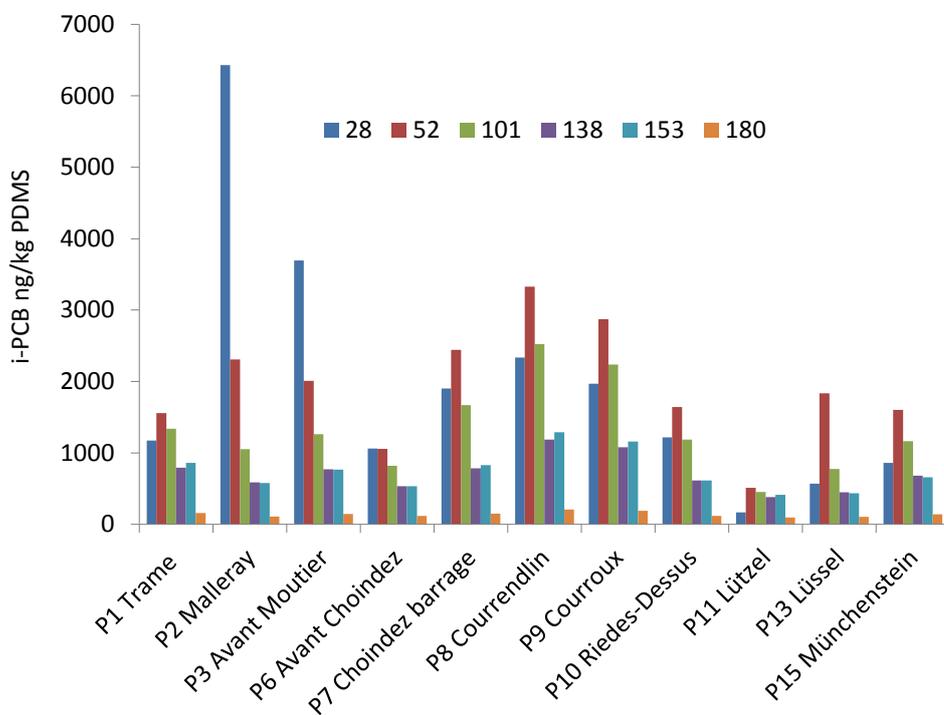
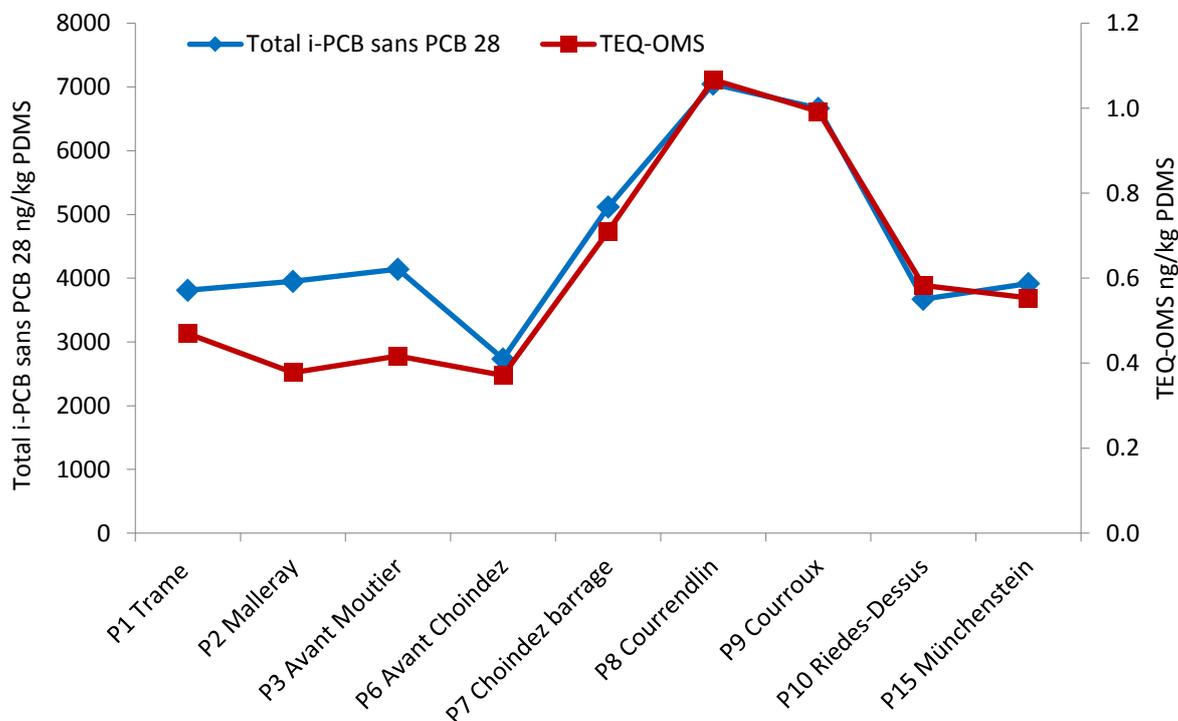


Figure 68 : Total des i-PCB (hors PCB 28) et TEQ-OMS relevés dans les capteurs passifs en juillet/août 2010, en ng/kg PDMS



La teneur totale en i-PCB (hors PCB 28) est d'environ 3800 ng/kg PDMS près de Trame (P1), puis augmente légèrement pour atteindre 4000 ng/kg avant Moutier (P3). Juste avant Choindez (P6), elle est à nouveau plus basse, à 2700 ng/kg environ, puis remonte fortement

pour atteindre son maximum à 7000 ng/kg près de Courrendlin (P8). Les valeurs baissent ensuite à nouveau pour s'inscrire à 3900 ng/kg près de Münchenstein. Le TEQ-OMS calculé sans tenir compte du PCB 28 (voir tableau 1), montre une évolution relativement semblable (figure 68), même si, au contraire des i-PCB, les valeurs tendent à diminuer entre les stations P1 Trame et P3 Avant Moutier. Entre P1 et P6, les valeurs TEQ-OMS s'échelonnent entre 0,47 et 0,37 ng/kg, mais grimpent ensuite drastiquement, jusqu'à environ 1,1 ng/kg à Courrendlin (P8). À partir de la station P6 (Avant Choindez), le TEQ-OMS et le total des i-PCB (hors PCB 28) connaissent une évolution quasi parallèle. Comme le montre la deuxième campagne de mesures, de fortes précipitations peuvent accroître les apports de certains PCB sur des sites de mesure déterminés, rendant difficile le repérage des sources ponctuelles. S'il est impossible de déterminer si les apports proviennent de sources diffuses ou ponctuelles, l'observation des profils i-PCB et des congénères des dl-PCB mesurés en plus aide néanmoins à éliminer ce type d'influences perturbatrices et à collecter des indices révélateurs d'une source ponctuelle de PCB.

7.4.2 Résultats obtenus pour les sédiments prélevés dans la Birse

Parallèlement à l'exposition des capteurs passifs, en juin 2010, les chercheurs ont prélevé des échantillons de sédiments sur les quinze sites d'analyse afin de déterminer leur teneur en PCB et en dioxines. Les résultats sont présentés à la figure 69. Les COT des échantillons de sédiments, référencés au tableau 10, se situent entre 2,3 et 4,8 %, avec une teneur moyenne de 3,4 % par rapport à la matière sèche (MS).

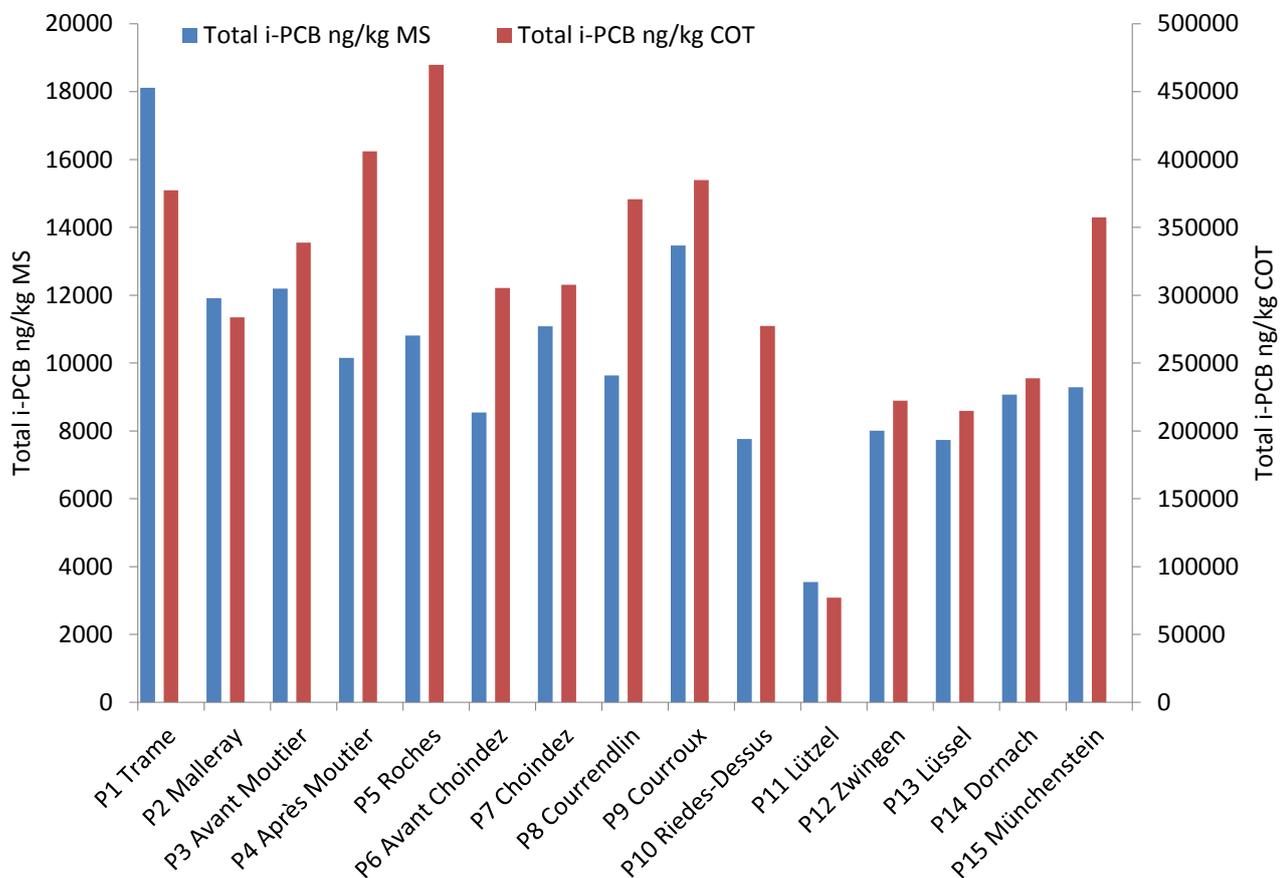
Tableau 10 : COT des échantillons de sédiments prélevés dans la Birse, en % de la matière sèche (MS)

Sites échantillonnés	COT en %	Sites échantillonnés	COT en %
P1 Trame	4,8 ± 0,3	P9 Pont de Courroux	3,5 ± 0,3
P2 Malleray	4,2 ± 0,4	P10 Riedes-Dessus	2,8 ± 0,3
P3 Avant Moutier	3,6 ± 0,5	P11 Lützel	4,6 ± 0,2
P4 Après Moutier	2,5 ± 0,2	P12 Zwingen	3,6 ± 0,2
P5 Roches	2,3 ± 0,2	P13 Lüssel	3,6 ± 0,1
P6 Avant Choindez	2,8 ± 0,3	P14 Dornach	3,8 ± 0,3
P7 Choindez tuyaux	3,6 ± 0,4	P15 Münchenstein	2,6 ± 0,1
P8 Casino Courrendlin	2,6 ± 0,2		

Les concentrations cumulées d'i-PCB présentes dans les sédiments prélevés dans la Birse en juin 2010 sont comprises entre 3500 (P11 Lützel) et 18 000 ng/kg MS (P1 Trame). La concentration moyenne calculée entre P1 Trame et P15 Münchenstein est donc d'environ 10 000 ng/kg MS. La valeur relevée dans la Lützel est très basse, mais même la teneur totale en i-PCB la plus élevée, mesurée dans la Trame près de Reconvilier, peut être considérée

comme une contamination de fond. Comme le montre la figure 69, les concentrations cumulatives en PCB ne présentent de tendance claire ni par rapport à la matière sèche, ni par rapport au COT. La seule conclusion qui s'impose est que la Lützel est sensiblement moins contaminée que la Birse. Les analyses d'i-PCB dans les sédiments ne livrent aucun indice quant à la localisation d'une source ponctuelle. La situation est donc très différente de celle constatée à l'aide des capteurs passifs, qui révèlent une nette augmentation des concentrations de PCB après Choindez, et donc une probable source ponctuelle dans cette zone.

Figure 69 : Teneurs totales en i-PCB mesurées dans les sédiments prélevés dans la Birse en juin 2010, en ng/kg MS et ng/kg COT



Comme le montre la figure 70, les dl-PCB et le PCB-TEQ-OMS livrent des indications plus claires que celle de la concentration en i-PCB. À l'exception de la valeur mesurée dans la Trame, les PCB-TEQ-OMS relevés avant Choindez sont compris entre 0,9 (P5 Roches) et 1,2 ng TEQ-OMS/kg MS (P2 Malleray). À partir de P7 Choindez, les TEQ-OMS augmentent pour atteindre leur maximum à Courroux, à 2,2 ng/kg MS. Ensuite, les valeurs repartent à la baisse pour s'inscrire une nouvelle fois à 1,2 ng/kg MS, sauf pour la Lützel (P11), très faiblement contaminée à 0,6 ng/kg MS. Si l'on rapporte ces valeurs au COT, le maximum est atteint à Courrendlin, tout comme pour les capteurs passifs, sans que l'augmentation soit aussi clairement visible. La figure 71 présente le TEQ-OMS total, avec les parts relatives des

dl-PCB et des dioxines. Le TEQ-OMS total se situe dans une plage étroite comprise entre 2,0 et 4,6 ng/kg MS. La valeur la plus élevée a été mesurée dans la Trame, à Reconvilier (P1), et la plus basse dans la Lützel (P11), bras latéral de la Birse. Il n'est pas clairement établi pourquoi la valeur la plus élevée a été mesurée dans la Trame, mais cela pourrait être lié à la présence toute proche des usines métallurgiques à Reconvilier. Les concentrations relevées dans les sédiments, exprimées sous forme de TEQ-OMS, sont proches des valeurs mesurées dans ceux prélevés en 2008 dans la Birse, dans le canton de Bâle-Campagne. Le TEQ-OMS mesuré alors dans les quatorze échantillons prélevés entre Riederwald et Birsfelden était compris entre 0,17 (valeur très basse mesurée dans la Lützel) et 3,6 ng/kg (Lüssel près de Brislach).

En moyenne, la part des dioxines dans le TEQ-OMS total des sédiments prélevés dans la Birse était de 59 % ± 8.1, et donc celles des dl-PCB 41 % ± 8.1. Ce rapport est quasiment identique à celui trouvé dans les sédiments prélevés dans l'Aar, dans lesquels la part des dioxines s'inscrivait à 57% et celle des dl-PCB à 43%. Pour treize des échantillons prélevés dans la Birse, sur un total de quinze, le rapport entre le TEQ-OMS des dioxines et celui des PCB est supérieur à 1. Ce n'est que pour les deux échantillons prélevés immédiatement après Choindez (à P8 Courrendlin et P9 Courroux), avec des rapports de 0,84 et 0,78 respectivement, que les PCB contribuent davantage au TEQ-OMS que les dioxines. Cette situation est liée à l'apport accru de dl-PCB à proximité de Choindez.

Figure 70 : PCB-TEQ-OMS relevé dans les sédiments de la Birse, en ng/kg MS ou en ng/kg COT

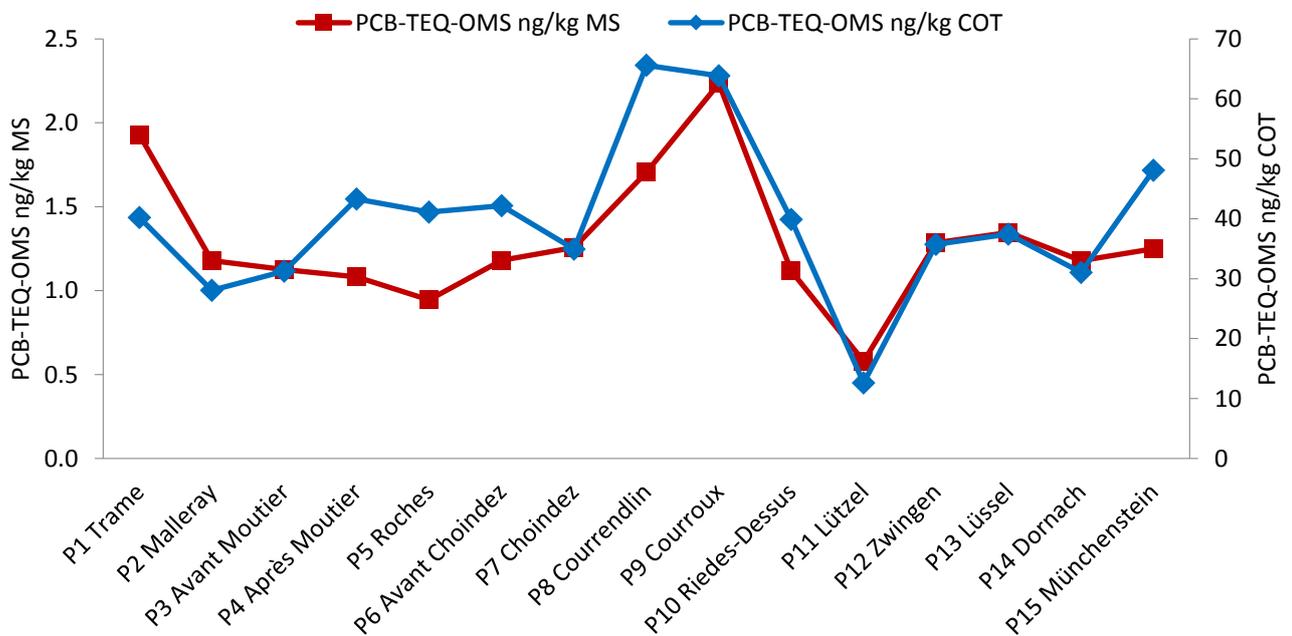
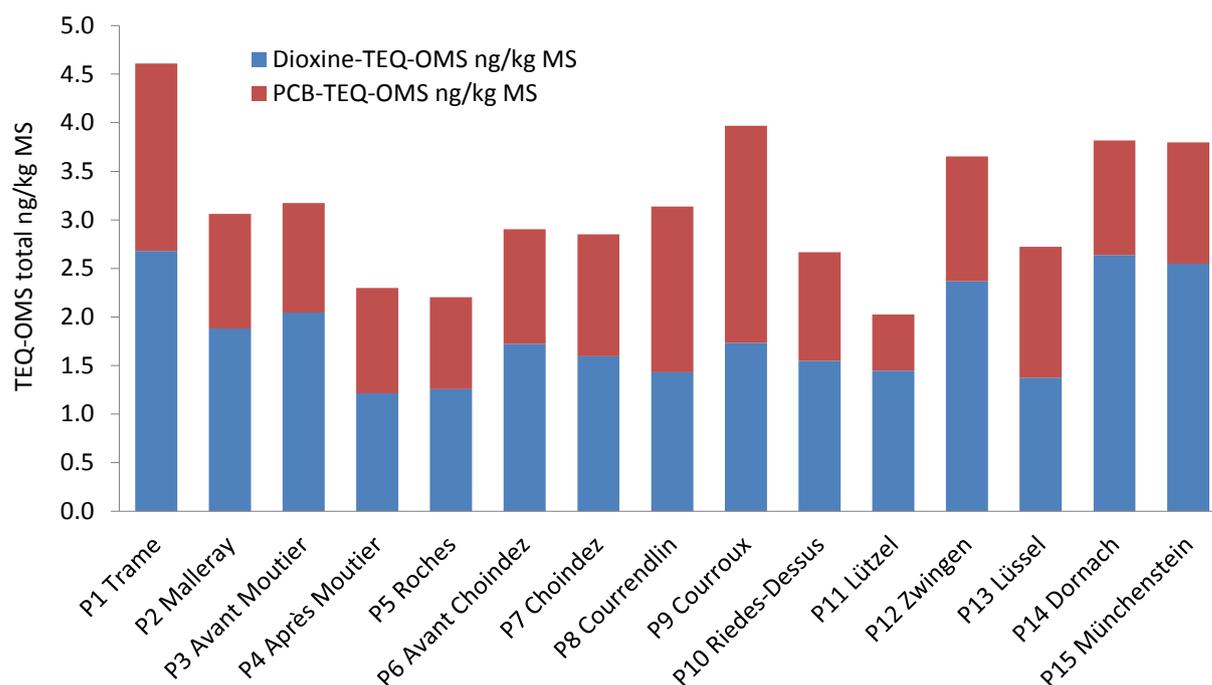


Figure 71 : TEQ-OMS des sédiments prélevés dans la Birse en juin 2010, en ng/kg MS

7.4.3 Mesures approfondies à l'aide de capteurs passifs à proximité de Choindez

Les premiers résultats obtenus à l'aide des capteurs passifs en PDMS semblaient indiquer que la source de PCB à l'origine des apports accrus de PCB dans la Birse était située entre Choindez et Courrendlin. La seule source industrielle possible dans cette région était une entreprise de Choindez. Cette très ancienne aciérie, fondée dans les années 1850, produit aujourd'hui des conduits en fonte enduits de polyuréthane. Pour identifier avec certitude cette source supposée de PCB, un réseau plus dense de capteurs a été déployé à proximité de Choindez. Le 25 octobre 2010, des capteurs passifs ont été disposés en dix endroits entre La Roche St-Jean et Courrendlin, en vue de déterminer la teneur en PCB de la phase aqueuse (figure 72). Sur chaque site, deux capteurs passifs (un en haut et un en bas) ont été exposés pour des durées différentes. Les capteurs supérieurs ont été récupérés après deux semaines d'exposition, soit le 8 novembre. Les capteurs inférieurs sont eux restés en place jusqu'au 1^{er} décembre. Le 1^{er} décembre 2010, cinq autres capteurs ont été placés dans le canal 2, en aval de la zone industrielle. Malheureusement, deux d'entre eux ont été perdus, probablement suite à la crue du 6 décembre. Le 20 décembre, des échantillons d'eau ont été prélevés en quatre endroits du canal 2 de la Birse, ainsi que dans des affluents de celle-ci. Ces prélèvements étaient constitués de 5 à 6 l d'eau recueillie dans deux bouteilles de verre brun soigneusement nettoyées, de 2,5 l chacune. Pour plus de détails concernant ces prélèvements, on pourra se référer au tableau 11 et à la figure 72.

Figure 72 : Sites choisis pour les mesures effectuées à l'aide de capteurs passifs dans la Birse en octobre 2010. Plus grande densité de capteurs à proximité de Choindex.

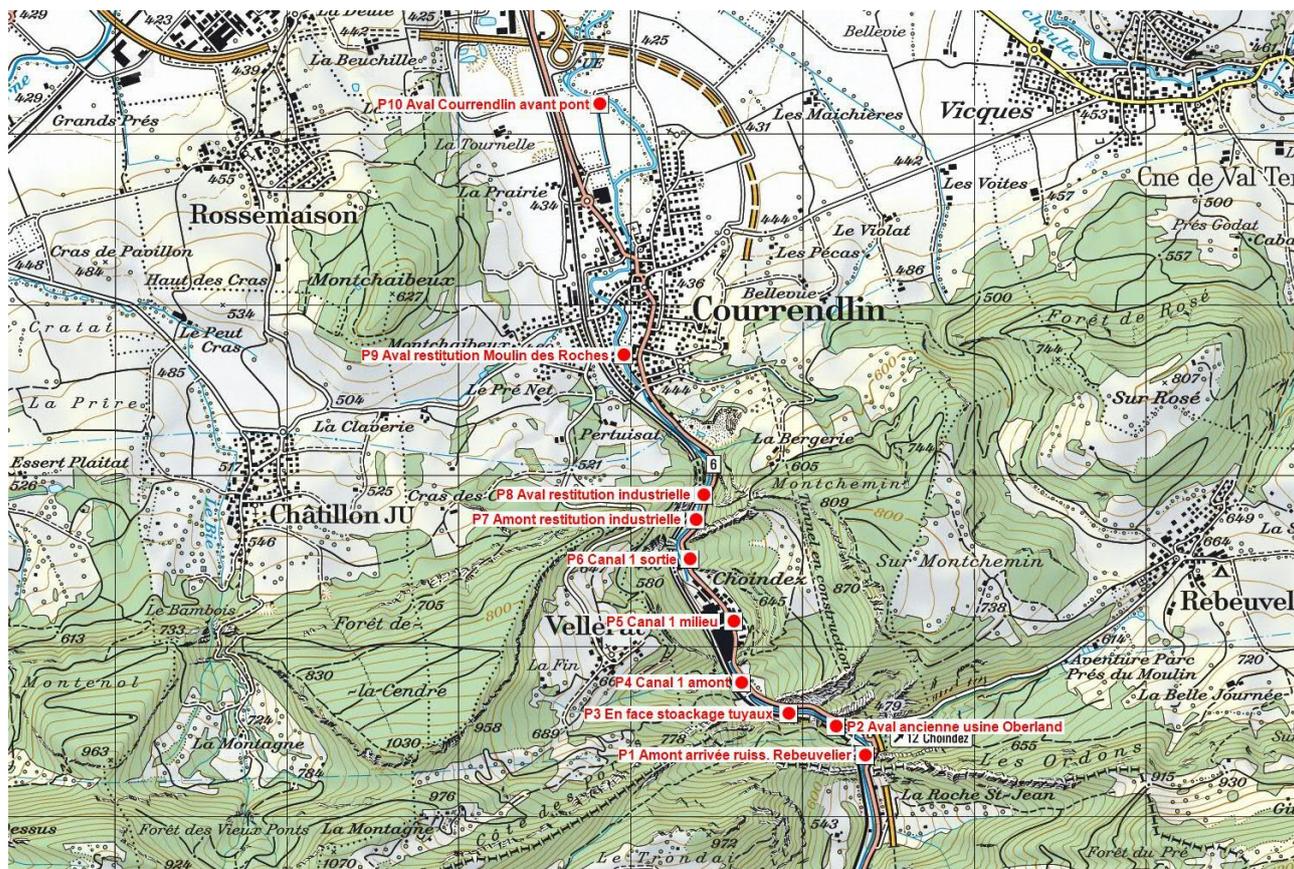
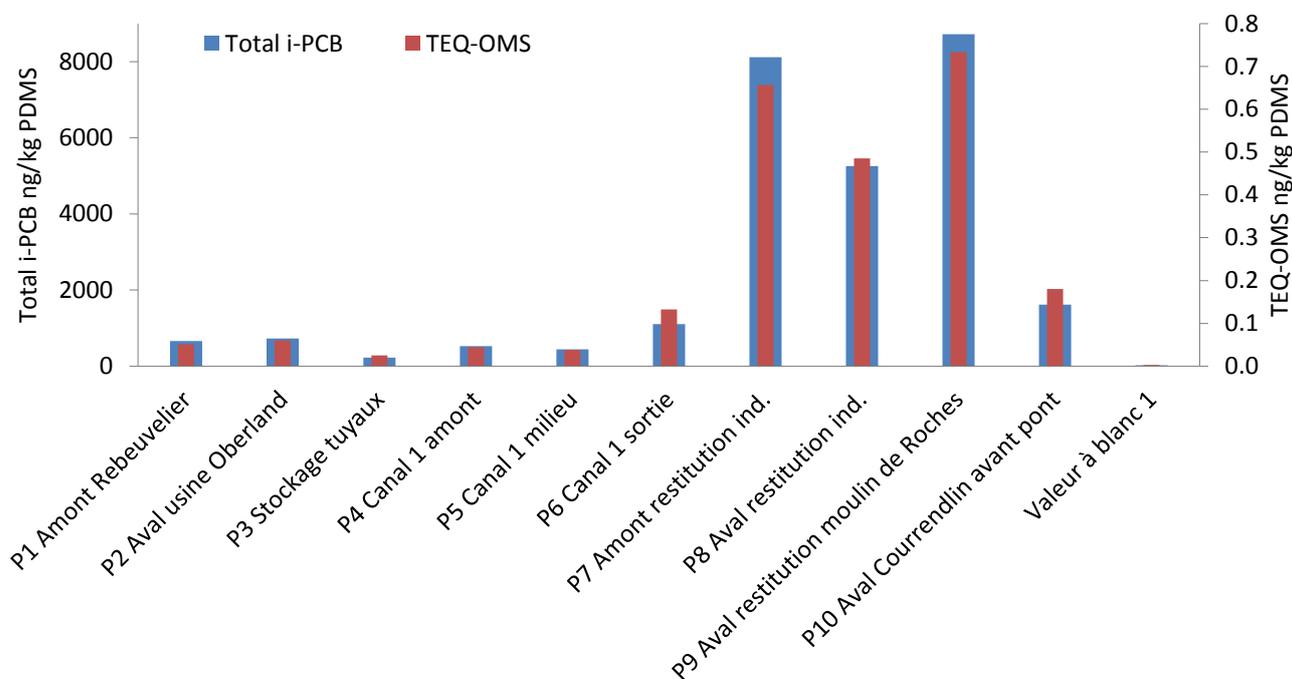


Tableau 11 : Sites d'implantation des capteurs passifs en octobre 2010

Sites échantillonnés	Coordonnées	Vitesse d'écoulement [cm/s]	Durée d'exposition des capteurs supérieurs et inférieurs
P1 Amont arrivée ruiss. Rebeuvelier	539376 / 240422	69	2 semaines 5,5 semaines
P2 Aval ancienne usine « Oberland »	596176 / 240553	68	2 semaines 5,5 semaines
P3 En face stockage tuyaux	595802 / 240651	32	2 semaines 5,5 semaines
P4 Canal 1 amont	595546 / 241048	44	2 semaines 5,5 semaines
P5 Canal 1 milieu	595480 / 241228	43	2 semaines 5,5 semaines
P6 Canal 1 sortie	595341 / 241388	58	2 semaines 5,5 semaines
P7 Amont restitution industrielle	595379 / 241727	35	3 semaines 5,5 semaines
P8 Aval restitution industrielle	595400 / 241788	43	2 semaines 5,5 semaines
P9 Aval restitution Moulin des Roches	594939 / 242715	66	2 semaines 5,5 semaines
P10 Aval Courrendlin avant pont	594808 / 244212	60	2 semaines 5,5 semaines

Figure 73 : Résultats obtenus le 25 octobre 2010 pour les capteurs passifs en PDMS exposés durant deux semaines dans la Birse. Comme on n'a pas trouvé l'emplacement exact d'un capteur après deux semaines, mais seulement une semaine plus tard, lors d'un deuxième passage, les colonnes du site P7 correspondent à une durée d'exposition de trois semaines. La figure représente le total des six i-PCB en ng/kg PDMS (segments bleus) ainsi que le TEQ-OMS en ng/kg PDMS (segments rouges).

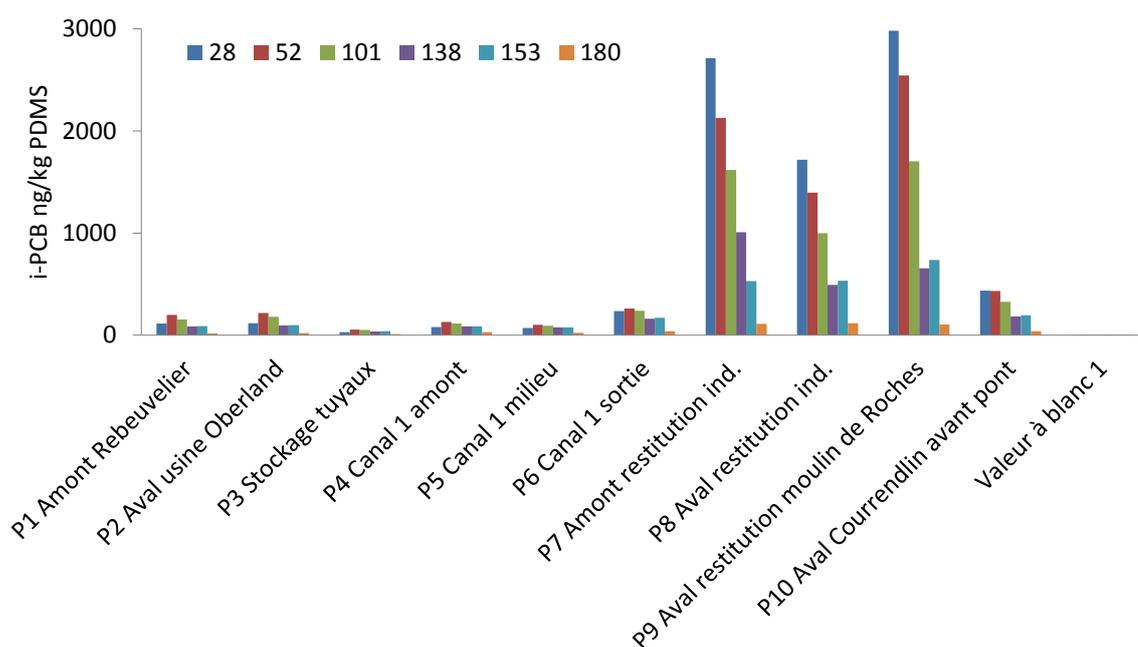


Comme le montre la figure 73, la teneur totale en i-PCB mesurée entre les stations P1 et P5 se situe entre 220 et 730 ng/kg. Ces valeurs sont relativement basses. Il faut considérer que l'absorption des PCB est étroitement liée à la vitesse d'écoulement : plus celle-ci est élevée et plus les PCB se diffusent dans les capteurs. La valeur relativement basse mesurée à la station P3 s'explique par la faible vitesse d'écoulement (0,32 m/s) mesurée à cet endroit par rapport aux autres (0,43 à 0,69 m/s). À 1100 ng/kg, la valeur mesurée en P6 est un peu supérieure à celle des stations P1 à P5. À partir du site P7, la concentration de PCB augmente nettement. Les teneurs les plus élevées ont été mesurées en P9, à 8700 ng/kg. Rappelons que le capteur P7 est resté exposé une semaine de plus que les autres, et qu'il a donc absorbé un tiers de plus de PCB. Réduite d'un tiers, la concentration s'établirait aux alentours de 5400 ng/kg et correspondrait donc aux valeurs mesurées en P8. Cela rendrait encore mieux compte de l'augmentation progressive des concentrations à partir de P6 que ne le fait la figure 73. Sur le dernier site de mesure, les concentrations de PCB sont à nouveau sensiblement plus basses, à 1600 ng/kg. À 26 ng/kg, la valeur à blanc est très faible et n'influe donc pas sur les résultats. Les TEQ-OMS suivent la même tendance que les i-PCB. Entre P1 et P5, les valeurs varient entre 0,025 et 0,60 ng TEQ-OMS/kg PDMS, puis grimpent à partir de P6 (0,13 ng/kg) avant d'atteindre leur maximum en P9, à 0,73 ng/kg. À Courrendlin (P10), le TEQ-OMS est à nouveau sensiblement plus bas, à 0,18 ng/kg. Comme l'indiquaient les premières analyses effectuées à l'aide de capteurs passifs, la source de PCB semble être située à Choindez. Il est possible de l'affirmer quand bien même on n'a rencontré les plus fortes concentrations que plusieurs centaines de mètres en aval de l'usine. Ce n'est

en effet qu'après une certaine distance – quelques centaines de mètres ou quelques kilomètres selon le cours d'eau considéré, en fonction du débit, du sous-sol, de la profondeur et de la largeur du cours d'eau, par exemple, que les PCB issus d'une source ponctuelle se trouvent répartis de façon homogène dans le cours d'eau.

La figure 74 montre le schéma de répartition des i-PCB dans les capteurs déployés le 25 octobre 2010. Le profil des échantillons P1 à P6 est très semblable, avec, en ordre décroissant, une domination des congénères 52, 101 et 28. À partir de l'échantillon P7, le profil se modifie sensiblement. Il est alors dominé par le PCB 28, suivi du PCB 52 et du PCB 101. Ce déplacement significatif vers les PCB faiblement chlorés et donc plus facilement hydrosolubles que sont les PCB 28 et 52 indique un apport accru de ces congénères à proximité de P7. Le profil reste le même pour les échantillons P8 et P9, mais à partir du site P10, les PCB 28 et 52 deviennent moins présents.

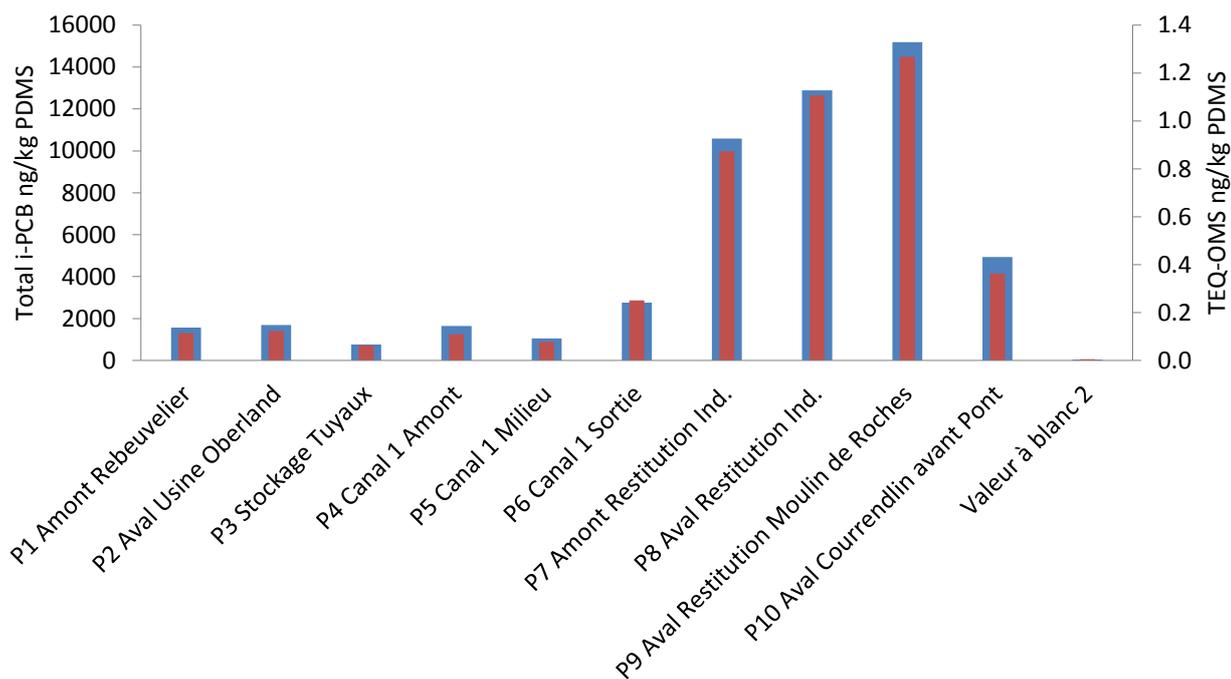
Figure 74 : Schéma de répartition des i-PCB dans les capteurs passifs en PDMS P1 à P10 en ng/kg PDMS. Le graphique montre les capteurs supérieurs, exposés dans la Birse entre le 25 octobre et le 8 novembre. Le capteur P7 est resté dans la Birse du 25 octobre au 15 novembre.



Les capteurs qui ont été placés durant cinq semaines et demie aux mêmes endroits dans la Birse présentent un tableau très semblable (figure 75). Le total des i-PCB absorbés par les capteurs P1 à P5 est compris entre 760 et 1700 ng/kg. À partir de P6, ces valeurs repartent à la hausse, pour atteindre 2800 ng/kg puis 15 000 ng/kg à la station P9. Le dernier capteur, P10, présente à nouveau des teneurs sensiblement plus basses que les capteurs P7 à P9, avec une concentration de 4900 ng/kg. L'augmentation graduelle des concentrations à partir de P6 est plus nettement visible dans la deuxième série, dans laquelle tous les capteurs ont été exposés pendant la même durée. À 51 ng/kg, la valeur à blanc est très faible et n'influe donc pas sur les résultats. Quant au TEQ-OMS relevé dans les échantillons, il suit la même tendance que le total des i-PCB. Les valeurs mesurées entre P1 et P5 se situent dans une

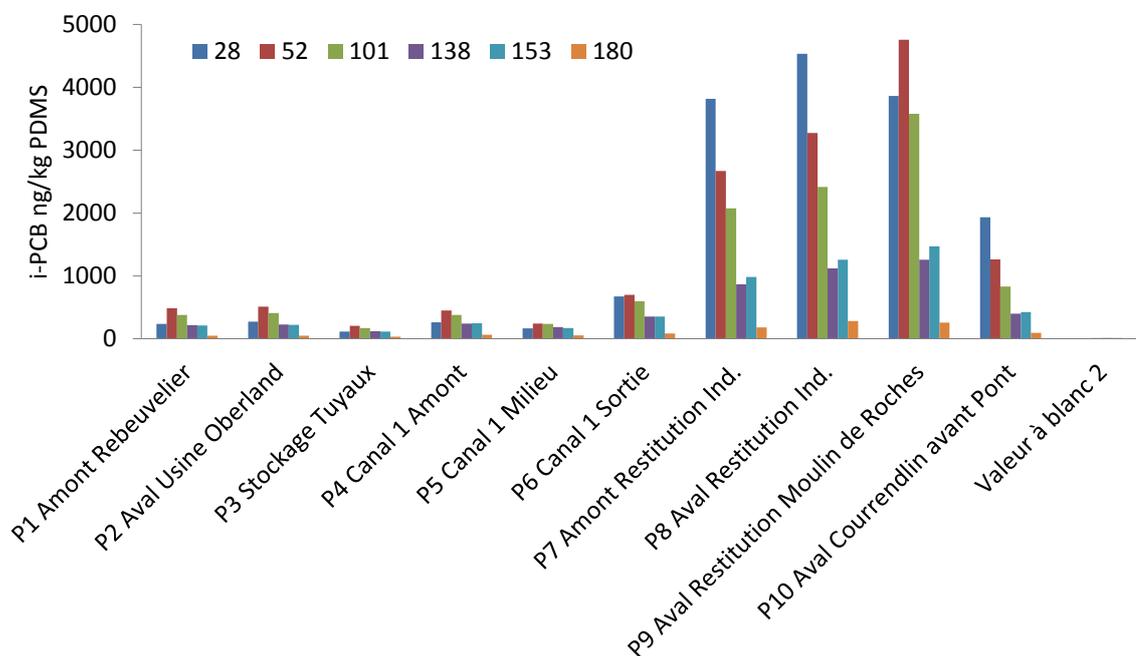
plage de 0,063 à 0,12 ng/kg PDMS. En P6, le TEQ-OMS est déjà de 0,25 ng/kg puis grimpe en continu pour atteindre son maximum en P9, à 1,3 ng/kg. Après Courrendlin, il baisse à nouveau pour s'inscrire à 0,36 ng TEQ-OMS/kg PDMS.

Figure 75 : Résultats obtenus le 25 octobre 2010 pour les capteurs passifs en PDMS exposés durant cinq semaines et demie dans la Birse. Le graphique montre le total des six i-PCB, en ng/kg PDMS (segments bleus) ainsi que le TEQ-OMS en ng/kg PDMS (segments rouges).



Comme le montre la figure 76, le schéma de répartition des capteurs exposés longtemps ressemble à celui des capteurs exposés plus brièvement. Alors que le profil trouvé dans les capteurs P1 à P5 est dominé, dans l'ordre décroissant, par les PCB 52, 101 et 28, les proportions se modifient graduellement à partir du capteur P6, et l'on retrouve une prévalence des PCB 28, 52 et 101, plus hydrosolubles. Le PCB 52 prédomine certes en P9, mais dès le capteur P10, le PCB 28 reprend le dessus.

Figure 76 : Schéma de répartition des i-PCB dans les capteurs P1 à P10, en ng/kg PDMS. Le graphique montre les valeurs des capteurs inférieurs, exposés dans la Birse du 25 octobre au 1^{er} décembre 2010.



Les deux séries de mesures, l'une effectuée sur des capteurs exposés durant deux semaines et l'autre sur des capteurs exposés cinq semaines et demie montrent qu'en deux semaines, les capteurs n'atteignent pas l'équilibre accumulation/désorption, ni même en cinq semaines et demie, et qu'ils continuent d'accumuler des PCB (figure 77). En admettant que la phase intégrative se poursuit, les concentrations mesurées après 5,5 semaines (37 jours) devraient être environ 2,64 fois plus élevées qu'après deux semaines (14 jours). En moyenne, et sans le capteur P7 (du fait de sa durée d'exposition de trois semaines), les concentrations augmentent d'un facteur de $2,59 \pm 0,50$. Pour le TEQ-OMS (figure 78), le tableau est très semblable. Le facteur d'accroissement du TEQ-OMS entre une exposition de deux semaines (sans le capteur P7) et une durée d'exposition de cinq semaines et demie est de l'ordre de $2,13 \pm 0,25$. Ces résultats montrent que dans le cas d'une source ponctuelle de PCB, une durée d'exposition de deux semaines permet de collecter amplement assez de PCB pour identifier les tendances. Une durée d'exposition plus courte présente en outre l'avantage que les conditions météo ont plus de chances de rester stables. Les crues peuvent entraîner la perte de capteurs passifs, et brouiller les données recueillies du fait des apports diffus de PCB en provenance des surfaces inondées, rendant parfois impossible la localisation de sources ponctuelles de PCB.

Figure 77 : Comparaison du total des i-PCB après deux ou cinq semaines et demie d'exposition dans la Birse. Le segment rouge en P7 correspond à une exposition de trois semaines. La concentration est indiquée en ng/kg PDMS.

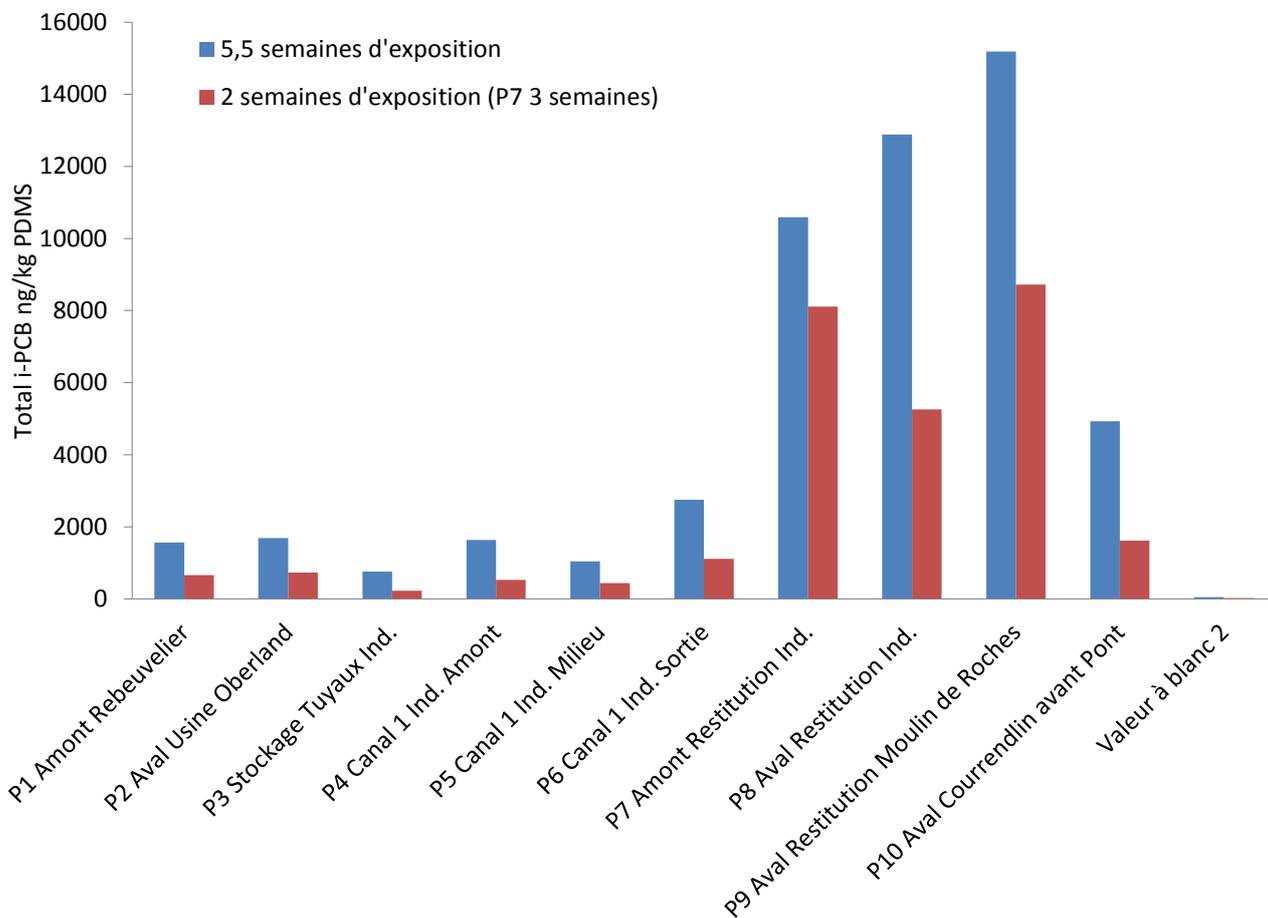
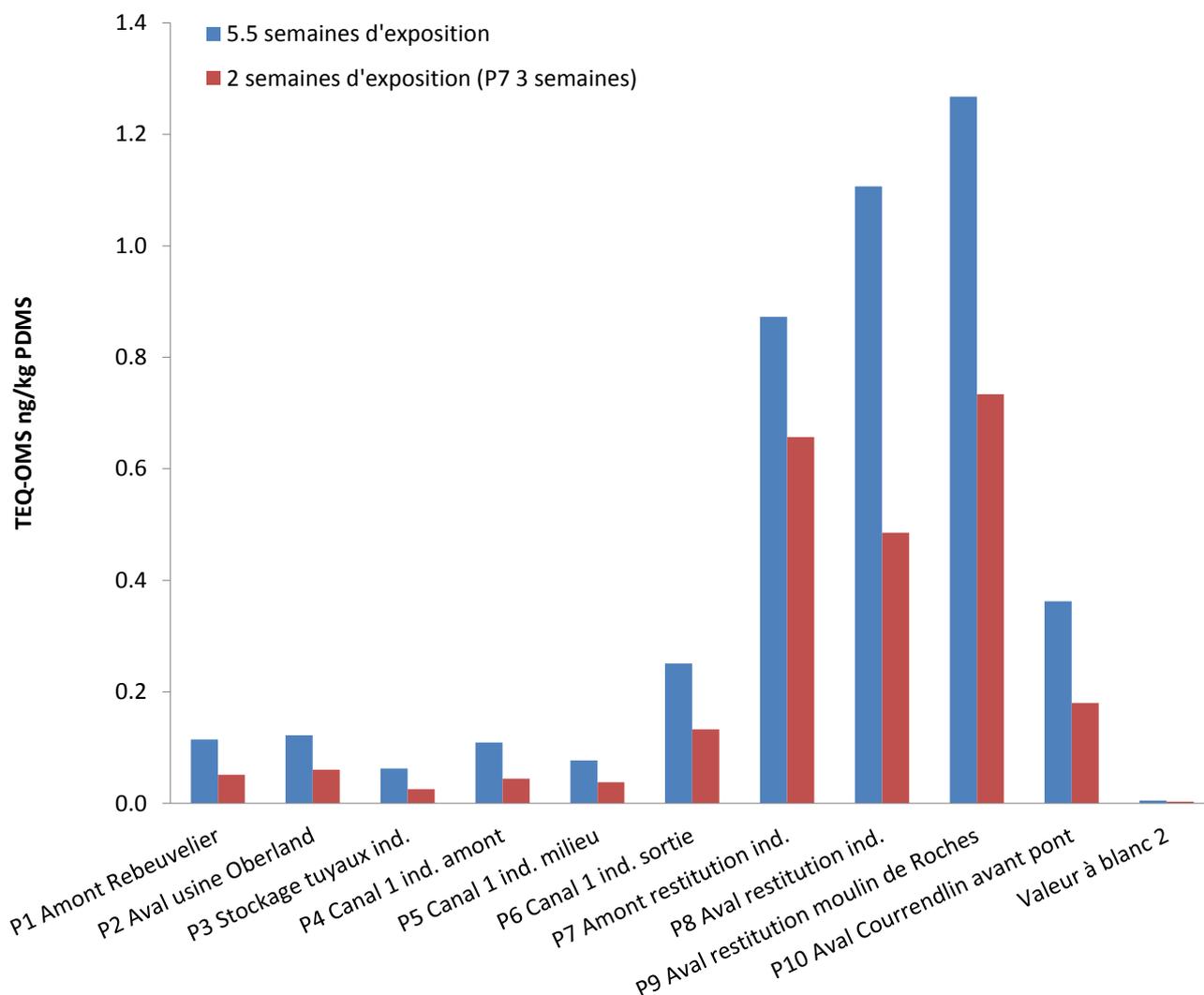


Figure 78 : Comparaison des TEQ-OMS après deux ou cinq semaines et demie d'exposition dans la Birse. Le segment rouge en P7 correspond à une exposition de trois semaines. La concentration est indiquée en ng TEQ-OMS/kg PDMS.

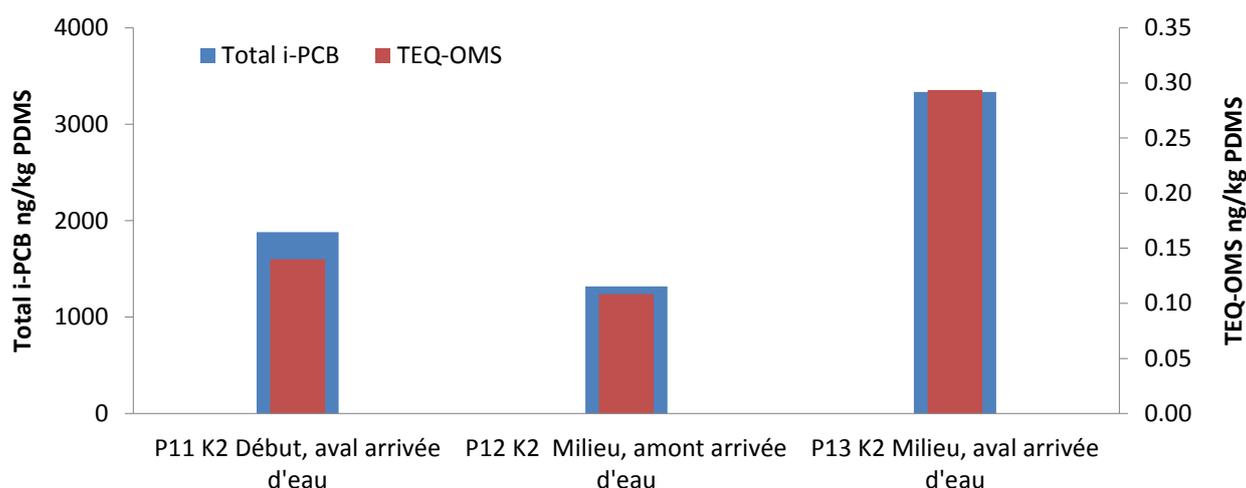


7.4.4 Mesures approfondies à l'aide de capteurs passifs dans la Birse canalisée

En plus des dix capteurs passifs ci-dessus, cinq ont été disposés entre le 1^{er} et le 20 décembre 2010 dans le canal 2, en aval de l'usine. Seuls trois de ces capteurs ont été retrouvés, sans doute du fait de la crue du 6 décembre 2010. La figure 79 montre le total des i-PCB mesurés dans les trois capteurs retrouvés dans le canal 2. Dans ces trois capteurs (baptisés P11 à P13), le total des i-PCB est compris entre 1300 (P12) et 3300 ng/kg (P13). Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles trouvées dans les capteurs passifs de la première série, placés dans le canal 1. Les capteurs du canal 2 sont toutefois restés en place quasi une semaine de plus, ce qui a conduit à une plus forte accumulation de PCB. Les valeurs mesurées dans le canal 1 étaient comprises entre 440 (P5) et 1100 ng/kg (P6). Par rapport aux valeurs mesurées en P11 et P12, celle établie en P13 est quand même un peu

élevée. Les TEQ-OMS suivent la même tendance et s'établissent entre 0,11 (P12) et 0,29 ng/kg PDMS (P13). Mentionnons encore que les capteurs passifs ont été pour la plupart placés près de la rive droite du canal 2, alors que les différents affluents aboutissent sur sa rive gauche. Une répartition homogène des PCB n'est vraisemblablement atteinte qu'après plusieurs centaines de mètres.

Figure 79 : Total des i-PCB et TEQ-OMS mesurés dans les capteurs P11 à P13, en ng/kg PDMS, exposés du 1^{er} au 20 décembre 2010 dans le canal 2 (C2) de la Birse, en aval de l'usine de Choindez



7.4.5 Analyse des échantillons d'eau prélevés dans les conduites aboutissant dans le canal

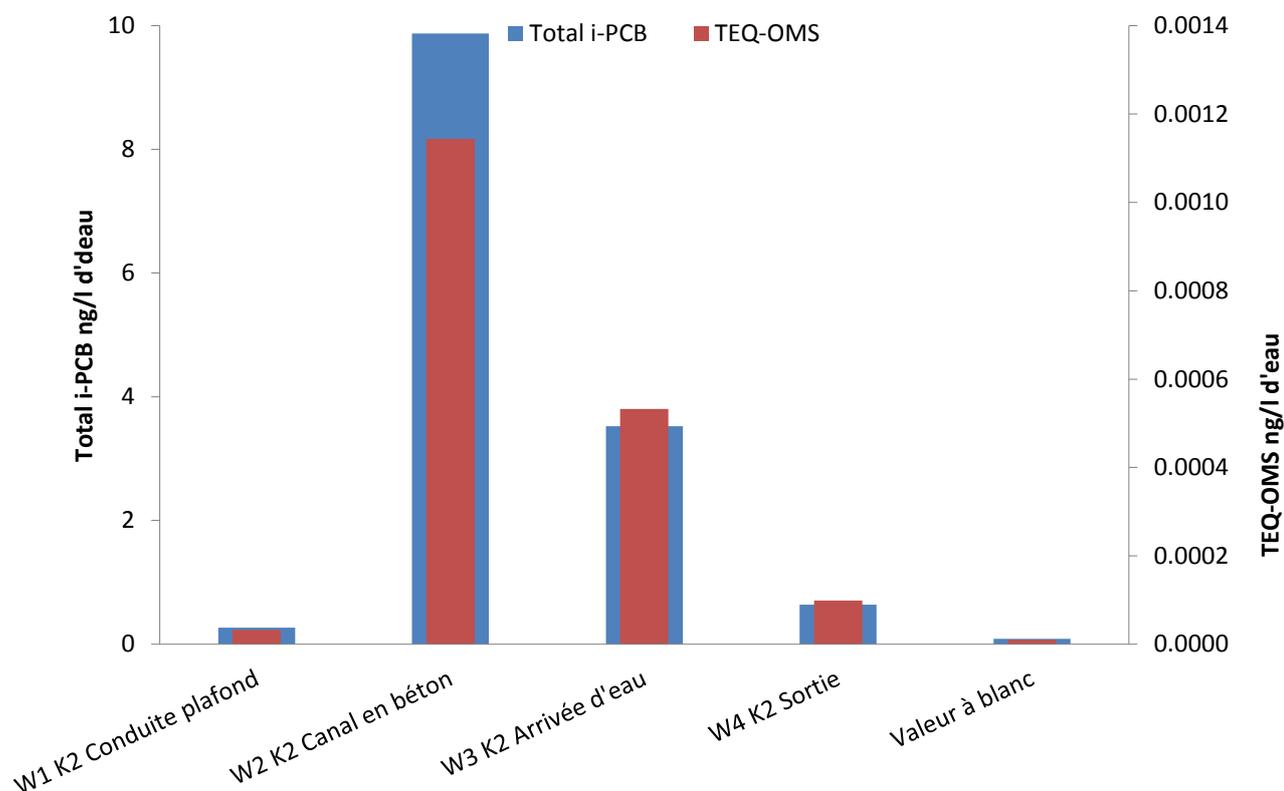
Parallèlement aux capteurs passifs disposés dans le canal 2, on a prélevé quatre échantillons d'eau dans des conduites, des canaux latéraux ainsi que dans le canal 2 pour déterminer leur teneur en PCB. Les premiers échantillons d'eau ont été prélevés dans le canal 2 le 20 décembre 2010. Chaque échantillon de 5 l a été réparti entre deux bouteilles de 2,5 l en verre brun. Les résultats de l'analyse sont présentés à la figure 80. L'échantillon W1 était très faiblement contaminé et pouvait donc être considéré comme non critique pour ce qui touche aux PCB. Il a été prélevé au début du canal 2, dans une conduite aboutissant dans le canal depuis le haut. À 0,27 ng/kg (ou ng/l) d'eau, le total des i-PCB est à peine trois fois plus élevé que la valeur à blanc. L'échantillon W2, prélevé directement d'un affluent (canal en béton), un peu plus bas que l'échantillon W1, affichait une teneur nettement plus élevée en PCB, à 10 ng/kg. L'échantillon W3 était lui aussi beaucoup plus lourdement contaminé, à 3,5 ng/kg environ. Cet échantillon n'a pour sa part pas été collecté directement dans l'affluent, mais 1 à 2 m en aval de l'embouchure, ce qui pourrait avoir entraîné une dilution. L'eau collectée à la sortie du canal 2 présente quant à elle une contamination moindre aux PCB, avec 0,64 ng/kg.

Les concentrations mesurées se situent pour partie dans la même fourchette que dans la Sarine, à proximité de la décharge « La Pila », où l'on avait relevé des teneurs totales en i-PCB comprises entre <3 et 166 ng/l. La concentration moyenne mesurée dans les 17 échantillons d'eau examinés en 2008 était de 15 ng/l. À 10 ng/l, l'échantillon W2 est très proche de cette valeur moyenne. Il faut considérer que les concentrations de PCB (total des 6 i-PCB) relevées dans les cours d'eau suisses non contaminés se situent entre 0,02 et 0,2 ng/l (Schmid *et al.* 2010). Les apports des canaux latéraux de la Birse présentent un taux de contamination sensiblement plus élevé, même si la concentration diminue très rapidement au fil du courant.

Comme mentionné plus haut, l'échantillon W3 est légèrement moins contaminé, avec une concentration de 3,5 ng/kg. Malgré cela, la teneur est là aussi largement supérieure à ce qui serait admissible en tant que contamination de fond. La Commission internationale pour la protection du Rhin (CIPR) a défini une valeur indicative de 0,1 ng/l par congénère pour les i-PCB, ce qui correspondrait à une concentration de 0,6 ng/l pour la somme des six congénères d'i-PCB. L'échantillon W4, qui présente une concentration de 0,64 ng/kg, correspond à peu près à cet objectif, puisque pour la quasi-totalité des i-PCB, les teneurs se situent autour de 0,1 ng/l.

Avec un facteur de bioconcentration de 100 000 l/kg (pentachlorobiphényle, p. ex.) et une concentration dans l'eau de 0,64 ng/l, comme à l'extrémité du canal 2, on obtiendrait une concentration d'i-PCB dans le poisson de 64 000 ng/kg, ou 64 ng/g. Cela correspondrait à peu près à un TEQ-OMS de 5 pg/g PF (total des i-PCB divisé par 12 500) et ne dépasserait pas la CM de l'époque de 8 pg TEQ-OMS/g PF. Avec une concentration dans l'eau de 3,5 ng/kg, on obtiendrait un TEQ-OMS d'environ 28 pg/g PF, ce qui dépasserait sensiblement le maximum admissible. Dans des poissons pêchés à proximité de Choindez et de Courrendlin, on a relevé des concentrations de l'ordre de 10 à 40 pg TEQ-OMS/g PF, ce qui correspondrait aux valeurs calculées selon le modèle ci-dessus.

Figure 80 : Total des i-PCB et TEQ-OMS mesurés dans les échantillons d'eau W1 à W4, prélevés le 20 décembre 2010 dans le canal 2, en aval de l'usine, en ng/l d'eau.

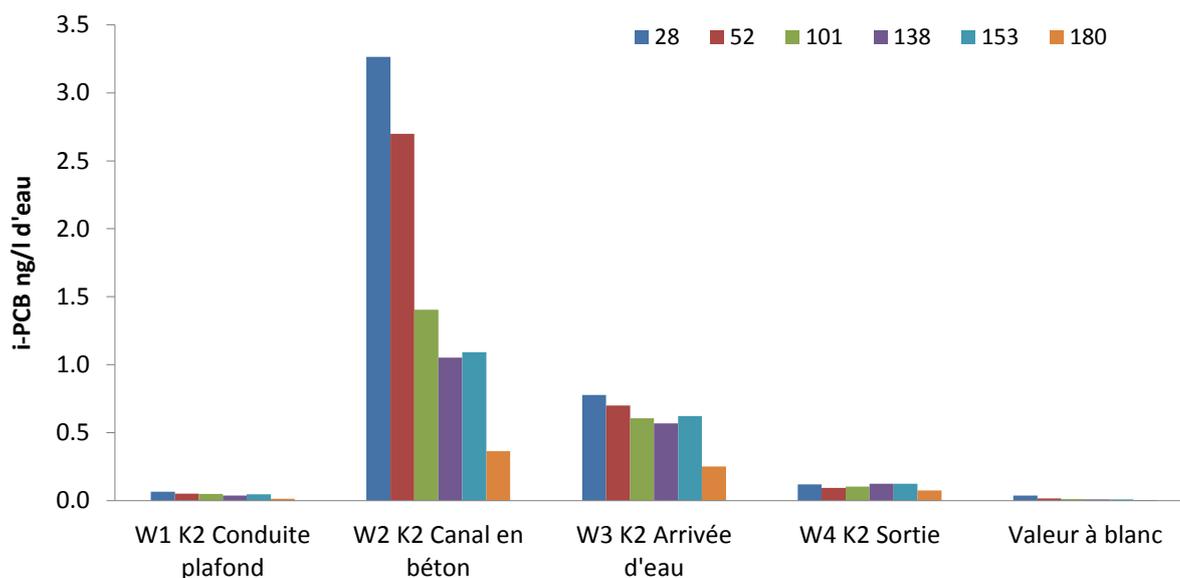


Le TEQ-OMS des quatre échantillons d'eau connaît une évolution semblable à celle de la concentration d'i-PCB. L'échantillon W1, prélevé au début du canal 2 directement dans la conduite aboutissant dans le haut du canal, présente une teneur très basse, de 0,032 pg TEQ-OMS/l. L'échantillon W2, prélevé dans le canal en béton, est nettement plus contaminé, à 1,1 pg TEQ-OMS/l d'eau. Puis vient l'échantillon W3, à 0,53 pg/l et enfin l'échantillon W4, à 0,099 pg/l. L'échantillon W2 présente une proportion i-PCB/TEQ-OMS très différente des autres. À cet endroit, comme le montre la figure 81, il aboutit de plus grandes quantités de PCB 28 et PCB 52 dans le cours d'eau. Alors que pour les trois échantillons W1, W3 et W4, les congénères d'i-PCB sont présents dans des concentrations à peu près équivalentes, le schéma de répartition trouvé dans l'échantillon W2 (canal en béton) est nettement dominé par les congénères 28 et 52, plus volatils et plus hydrosolubles. Il est intéressant de noter que ce schéma correspond à celui trouvé dans les capteurs en PDMS lourdement chargés, exposés après l'embouchure du canal (P7 à P10).

La concentration en i-PCB mesurée dans le capteur passif P6, exposé durant cinq semaines et demie à partir du 25 octobre 2010 à la sortie du canal 1, s'inscrivait à quelque 2800 ng/kg PDMS. La concentration dans l'eau mesurée dans cette zone (W4 Canal 2 Sortie) était de 0,64 ng/l pour le total des i-PCB. En cinq semaines et demie d'exposition, le capteur passif de 40 g a donc échantillonné environ 176 l d'eau, ou 4,7 l par jour. Cela démontre une nouvelle fois l'efficacité des capteurs passifs. L'analyse des échantillons d'eau, se révèle en revanche quelque peu laborieuse : pour atteindre la limite de détection et un écart suffisant par rapport à la valeur à blanc, plusieurs litres sont nécessaires. Le traitement de ces grandes

quantités d'eau représente un travail considérable, d'autant qu'il faut soigneusement nettoyer tous les récipients et accessoires avant de les utiliser, et même les rincer avec un solvant, pour éviter toute distorsion, même minime, de l'écart par rapport à la valeur à blanc. De plus, à la différence d'un échantillon d'eau, qui ne fait que refléter une situation ponctuelle (à la manière d'un instantané), les capteurs passifs livrent une valeur intégrative sur toute la durée d'exposition, soit une indication bien plus fiable et représentative.

Figure 81 : Schéma de répartition des i-PCB dans les échantillons d'eau W1 à W4, prélevés le 20 décembre 2010 dans le canal 2, en aval de l'usine. Indication en ng/l d'eau.



7.4.6 Analyse approfondie des échantillons d'eau et des capteurs passifs issus du canal

D'autres échantillons d'eau ont été prélevés dans les affluents (conduites, canaux bétonnés, etc.) du canal 2 le 17 février 2011. Des capteurs passifs en PDMS ont été placés le même jour dans le canal 2 et exposés jusqu'au 2 mars 2011. Les résultats de l'analyse de ces capteurs sont présentés à la figure 82. Le total des i-PCB détectés entre P1 et P6 se situe dans une plage de 420 à 6800 ng/kg. La valeur maximale, 6800 ng/kg, a été relevée en P3, en aval d'un affluent. Cette valeur élevée concorde bien avec les concentrations très élevées, 120 ng/kg, mesurées dans l'échantillon W3 (figure 84). Si l'on omet les capteurs P3 (valeur très élevée) et P5 (canal 1, de l'autre côté) dans la figure 82, on obtient un accroissement graduel des concentrations de PCB depuis l'entrée du canal (P1, à 420 ng/kg) jusqu'au capteur P6, comme on l'avait établi en décembre 2010. La teneur élevée trouvée dans le capteur P3 pourrait s'expliquer par la proximité d'un affluent très chargé en PCB. Le rapport i-PCB/TEQ-OMS est relativement constant sur les six capteurs, et avoisine en moyenne $11\,000 \pm 1500$. Le schéma de répartition des i-PCB est lui aussi relativement constant, à ceci près que le PCB 52 est un peu plus dominant dans le capteur P3 que dans les autres (figure 83).

Figure 82 : Total des i-PCB et TEQ-OMS mesurés en ng/kg PDMS dans les capteurs P1 à P6, exposés entre le 17 février et le 2 mars 2011 dans le canal 2 (K2), en aval de l'usine

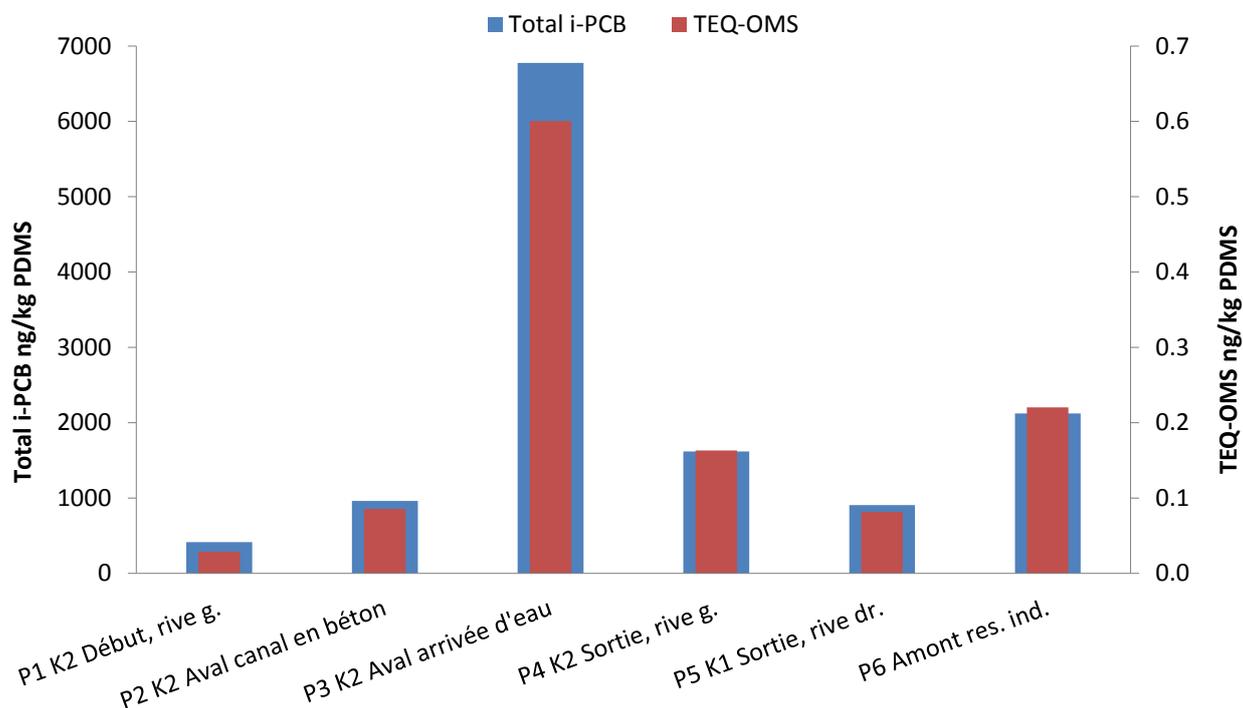
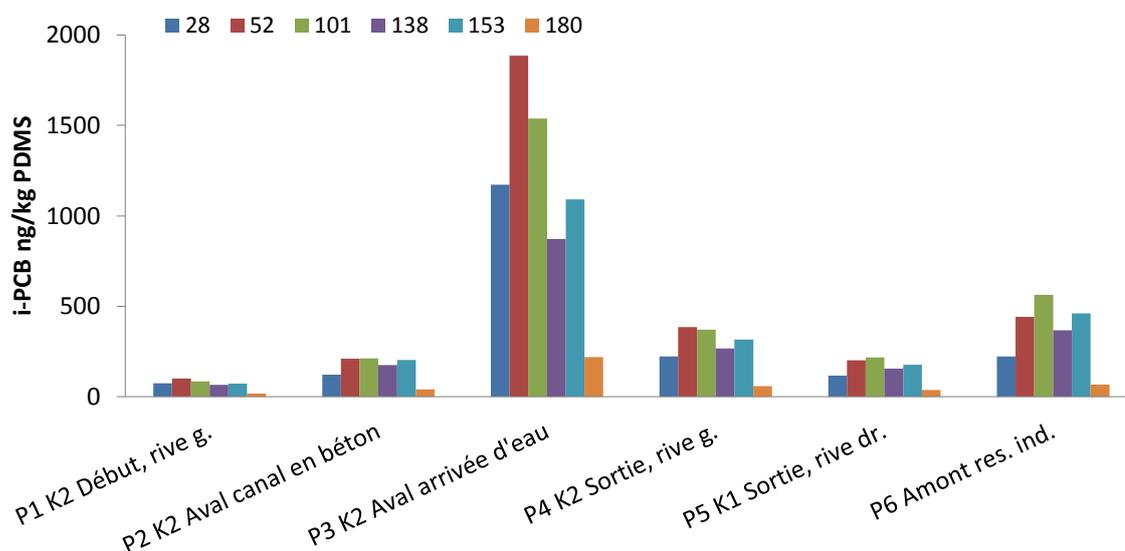


Figure 83 : Schéma de répartition des i-PCB dans les capteurs P1 bis P6, exposés du 17 février au 1^{er} mars 2011 dans le canal 2, en aval de l'usine

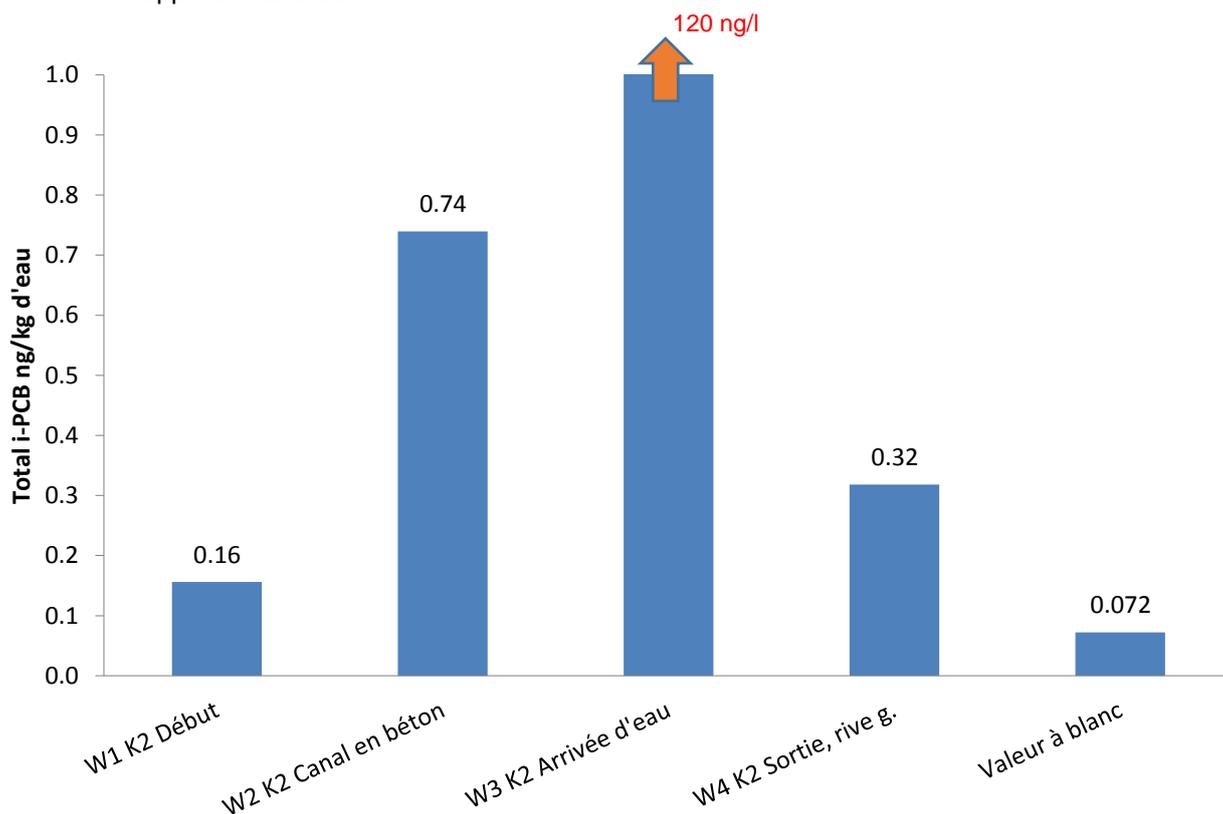


Les quatre échantillons d'eau prélevés le 17 février l'ont été dans le canal 2 ou juste en aval des affluents.

L'échantillon W1 a été prélevé au début du canal 2, l'échantillon W2 directement dans le canal en béton situé juste après le début du canal 2. L'échantillon W3 provient d'un affluent

précis et l'échantillon W4 a été prélevé à la fin du canal 2, sur le côté droit de la Birse. La figure 84 présente les valeurs mesurées.

Figure 84 : Total des i-PCB dans les échantillons d'eau prélevés le 17 février 2011 dans le canal 2, en aval de l'usine de Choindez, en ng/l d'eau. La valeur maximale sur l'axe y a été fixée à 1.0 ng/l, pour plus de clarté dans la représentation. Avec une teneur mesurée à 120 ng/l, l'échantillon W3 est beaucoup plus lourdement contaminé aux PCB que les autres (flèche rouge). Sans cette fixation de la valeur maximale, les autres segments seraient apparus minuscules.

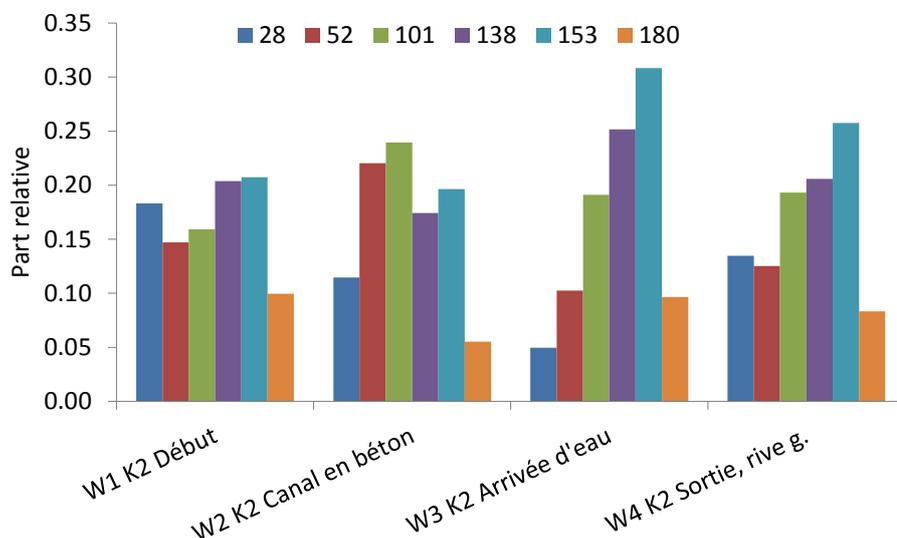


Les valeurs cumulatives des i-PCB mesurées dans les échantillons W1, W2 et W4 sont comprises entre 0,16 et 0,74 ng/l d'eau, et donc relativement basses. À l'exception de l'échantillon W2, ces teneurs sont même inférieures à la valeur indicative de la CIPR, 0,6 ng/l d'eau pour la somme des six i-PCB. Les échantillons W1 et W4 sont eux aussi relativement proches de la valeur à blanc. L'écart par rapport à celle-ci correspond à un facteur 2 à 4. Il en va tout autrement de l'échantillon W3, très lourdement contaminé, avec une valeur cumulative pour les i-PCB de plus de 120 ng/kg. Cette valeur très élevée est plus de dix fois supérieure à la teneur maximale enregistrée pour la première série d'échantillons d'eau, analysés en décembre 2010. L'échantillon W3 du 20 décembre 2010 présentait une concentration de 3,5 ng/l. Cet échantillon n'a toutefois pas été prélevé directement dans la conduite, mais dans la Birse, à proximité de l'affluent contaminé. Comme le débit de ce dernier est beaucoup moins important que celui de la Birse, il est probable que la concentration en PCB diminue relativement vite. Il est également probable que la contamination ne soit pas constante, mais soumise à des fluctuations. Malgré cela, les concentrations dans

l'eau, comprises entre quelques ng/l et plus de 100 ng/l, révèlent sans aucun doute possible que la contamination de la Birse est due à un apport d'eau provenant du site de l'usine de Choindez.

Le schéma de répartition des i-PCB dans les échantillons d'eau W1 à W4 prélevés le 17 février 2011 est très contrasté (figure 85). L'échantillon W1, prélevé au début du canal 2, présente une répartition relativement uniforme des i-PCB 28 à 153, la part de chaque congénère étant comprise entre 15 et 20 %. L'échantillon W2 affiche une concentration plus importante des congénères 52 et 101, et un peu moins de PCB 28. On décèle dans l'échantillon W3 un déplacement encore plus important en direction des PCB plus fortement chlorés. Les congénères dominants sont, dans l'ordre croissant, les PCB 101, 138 et 153. Étant faiblement hydrosolubles, ces congénères se présentent de manière prépondérante sous forme liée aux particules. L'échantillon W3 a été prélevé directement depuis la paroi d'un des affluents. Il était visuellement bien plus chargé de particules que les autres, ce qui pourrait expliquer la domination des congénères fortement chlorés dans cet échantillon. Ce déplacement en faveur des congénères fortement chlorés est encore reconnaissable dans l'échantillon W4, à la sortie du canal 2, bien que la concentration y soit nettement plus faible, à 0,32 ng/l.

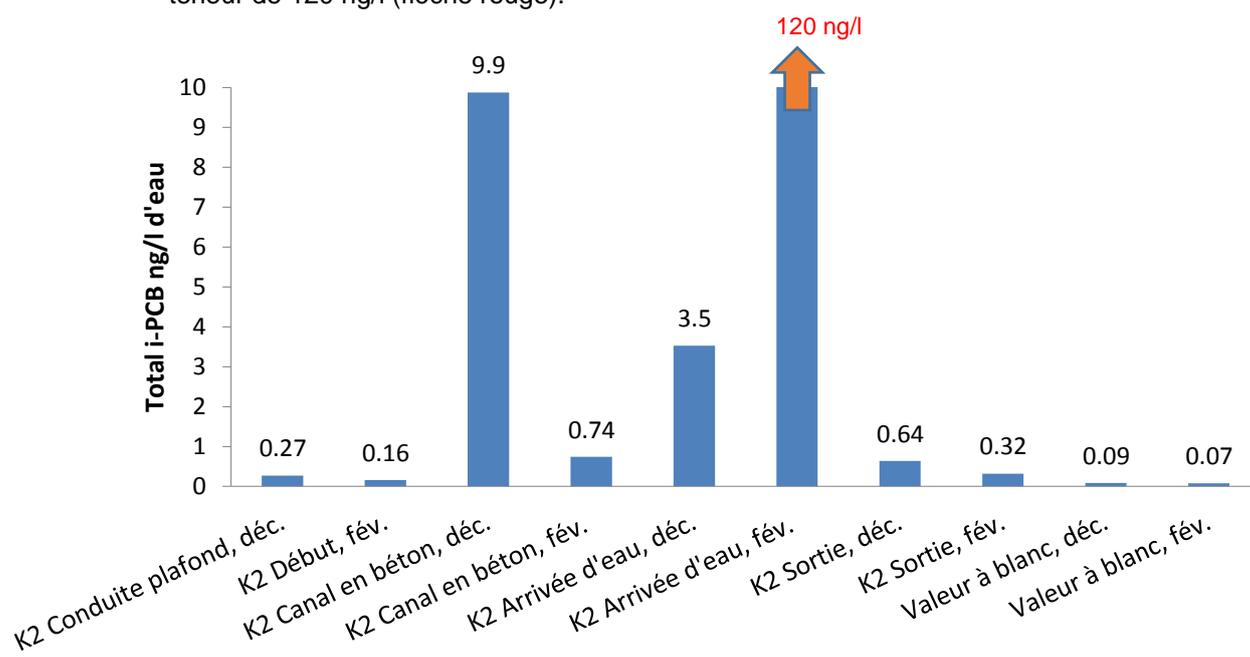
Figure 85 : Profil normalisé des i-PCB pour les échantillons prélevés le 17 février dans le canal 2 de la Birse, en aval de l'usine de Choindez



La figure 86 présente les teneurs des huit échantillons d'eau prélevés dans le canal 2 en décembre 2010, resp. en février 2011. Comme expliqué plus haut, la contamination accrue aux PCB provient des affluents aboutissant dans le canal 2 de la Birse. Sur les huit échantillons examinés, trois sont inférieurs à la valeur indicative de 0,6 ng i-PCB/l de la CIPR. Cinq échantillons présentent des taux supérieurs, dont deux très légèrement : 0,64 et 0,74 ng d'i-PCB/l. Seuls les échantillons collectés dans les affluents ou dans la Birse mais juste après l'embouchure de ceux-ci présentent des taux de contamination largement supérieurs. Les concentrations d'i-PCB dans l'eau de la Birse avant Choindez pourraient correspondre

à peu de chose près à la concentration mesurée au départ du canal 2, où l'on a trouvé en février 2011 des valeurs aussi basses que 0,16 ng i-PCB/l. Un autre échantillon présentant une teneur très basse, à 0,27 ng/l, a été prélevé dans une conduite aboutissant dans le haut du canal 2, à son début. La concentration mesurée à la sortie du canal 2 en février 2011, 0,32 ng/l, se situait dans une plage comparable. Sur la base de ces valeurs, on peut supposer qu'à moins d'une contamination spécifique aux PCB, la teneur en i-PCB de l'eau de la Birse est comprise entre 0,16 et 0,32 ng/l. En soustrayant encore la valeur à blanc de 0,08 ng/l, on obtient une teneur en i-PCB de 0,08 à 0,24 ng/l, et une teneur moyenne de 0,17 ng d'i-PCB/l. Partant de cette moyenne, on peut considérer que le capteur passif en PDMS disposé au début du canal 2 entre le 17 février et le 1^{er} mars 2011, soit durant deux semaines, a échantillonné l'équivalent de 98 l d'eau, soit quelque 7 l par jour. Le taux d'échantillonnage moyen d'un capteur passif de 40 g, tel qu'il a été utilisé dans le cadre de cette analyse, pourrait atteindre, dans les conditions d'écoulement et les températures données, 5 à 10 l par jour.

Figure 86 : Total des i-PCB dans les huit échantillons d'eau prélevés en décembre 2010 et février 2011 dans le canal 2 en aval de l'usine de Choindez. L'échantillon K2 présentait une teneur de 120 ng/l (flèche rouge).



7.4.7 Causes de la contamination aux PCB

Après la présentation des résultats d'analyse susmentionnés, les services de l'environnement du canton du Jura ont approché l'entreprise de Choindez au sujet des teneurs élevées en PCB décelées dans la Birse à proximité du canal 2. D'autres analyses effectuées sur le terrain de l'entreprise par le canton ont finalement révélé la source de la contamination : il s'agissait de métal livré à l'entreprise et destiné à la fonte, dont la surface était contaminée par les PCB. Les effluents gazeux du processus de fonte étaient refroidis à l'aide d'eau prélevée dans la Birse, vaporisée dans le flux de gaz. Les PCB évaporés durant la fonte

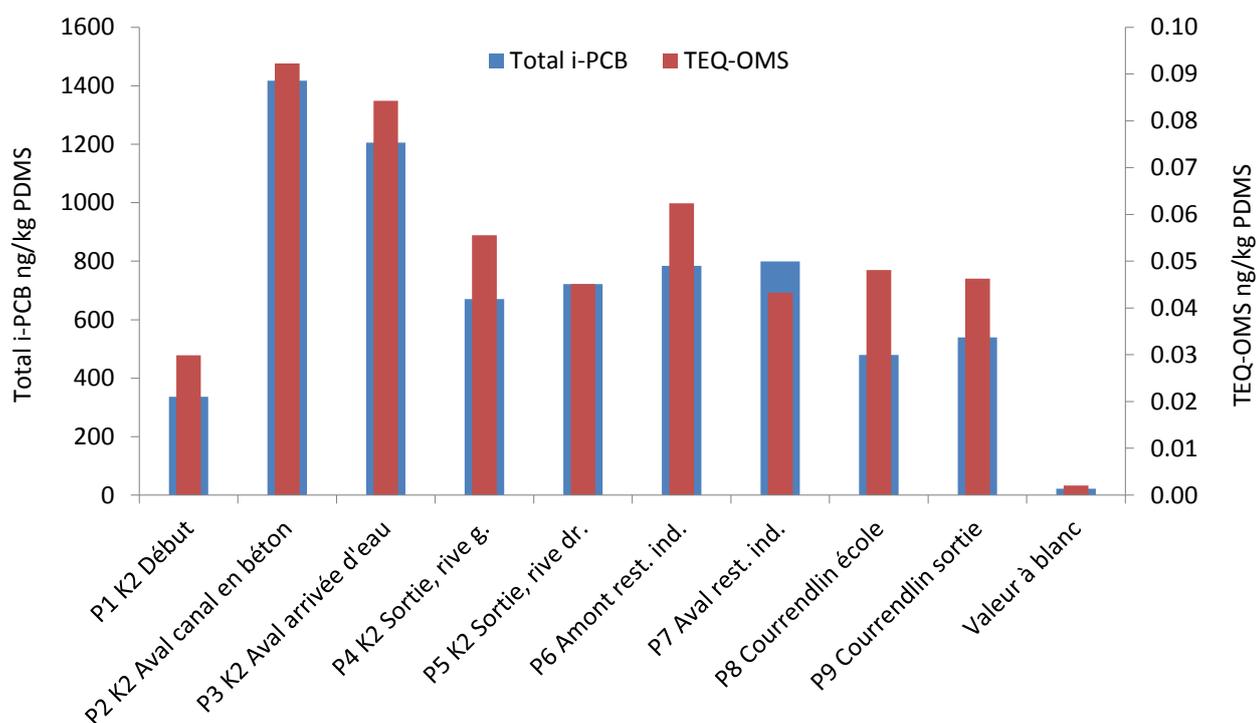
étaient transférés dans cette eau. Après une épuration sommaire, qui ne suffisait pas pour retenir les PCB, cette eau de refroidissement transitait par diverses conduites et aboutissait dans la Birse via le canal 2 ainsi que par la restitution industrielle, qui débouchait légèrement après le canal. C'est ce qui explique les concentrations élevées en PCB décelées par les capteurs passifs à proximité de la restitution industrielle. Les autorités cantonales jurassiennes ont ainsi mesuré dans l'eau résiduelle du lavage des gaz des concentrations de PCB atteignant 175 ng/l. Ces teneurs élevées concordent très bien avec celle de 120 ng/l mesurée dans l'affluent examiné. Une fois identifiée la source de pollution aux PCB, l'entreprise a fait en sorte de ne plus déverser les eaux résiduelles contaminées dans la Birse.

7.4.8 Contrôle de l'efficacité des mesures prises pour réduire les rejets de PCB dans la Birse à l'aide de capteurs passifs en PDMS

Pour vérifier l'efficacité des mesures introduites par l'entreprise pour réduire les rejets de PCB dans la Birse, une nouvelle série de capteurs passifs en PDMS a été disposée dans le bassin versant de la Birse aux alentours de Choindez. Les capteurs sont restés en place durant deux semaines, entre le 15 novembre et le 2 décembre 2011. Les résultats sont présentés à la figure 87. On voit que la teneur totale en i-PCB est faible au début du canal 2 (P1), en aval de l'usine, à 340 ng/kg PDMS. Les teneurs augmentent ensuite pour atteindre 1400, resp. 1200 ng/kg dans les capteurs P2 et P3. Cette augmentation est probablement due à la vitesse d'écoulement élevée mesurée sur ces tronçons par rapport au début du canal 2, et non à un apport accru de PCB. Au moment du déploiement des capteurs, les vitesses d'écoulement étaient nettement plus élevées, notamment à proximité du capteur P2, du fait de l'apport important en provenance du canal en béton. En aval du capteur P3, les teneurs mesurées dans les capteurs P4 à P7 baissent pour passer à 670-800 ng/kg. Les capteurs P4 et P5, à la sortie des deux canaux, présentaient des concentrations très similaires, à 670 et 720 ng/kg. Les fortes teneurs totales en i-PCB mesurées auparavant en P6 et P7, à proximité de la restitution industrielle, avaient elles aussi fortement baissé pour s'inscrire à 780 et 800 ng/kg. Un résultat notable si l'on considère que l'on avait précédemment mesuré ici des concentrations d'i-PCB de plus de 5000 ng/kg après deux semaines d'exposition. Derrière l'école, à Courrendlin (P8), on a mesuré une teneur totale en i-PCB de 480 ng/kg, soit une valeur très basse. Or c'est là qu'on avait auparavant détecté les valeurs les plus élevées, avec des concentrations dépassant 8000 ng/kg après deux semaines d'exposition. Les nouvelles mesures ont donc révélé des teneurs en PCB environ 17 fois plus basses qu'avant. À 540 ng/kg, le dernier site à l'extérieur de Courrendlin présentait lui aussi un taux de contamination plutôt bas. En moyenne, la teneur totale en i-PCB détectée lors du contrôle d'efficacité pour les capteurs P1 à P9 s'inscrivait à 770 ng/kg, une valeur relativement faible. Contrairement aux précédentes séries de mesures, qui avaient révélé une augmentation des concentrations de PCB dans les capteurs passifs déployés dans les canaux en aval de l'usine, la dernière a montré une légère baisse ou un nivellement des teneurs à des taux compris entre 500 et 800 ng/kg. Le TEQ-OMS connaît lui aussi une évolution semblable. Les teneurs se situaient dans une fourchette de 0,030 ng/kg

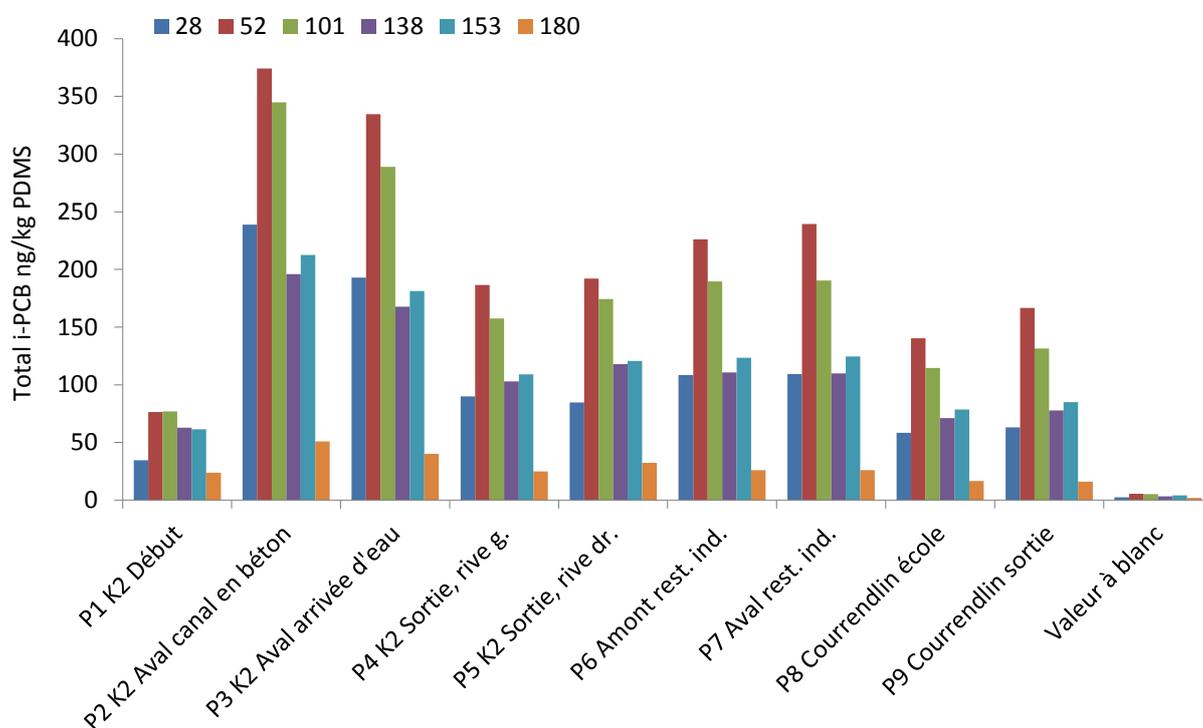
(P1) à 0,092 ng/kg (P2). Le TEQ-OMS moyen de la série de mesures était de 0,056 ng/kg et était donc proche des valeurs relevées lors des précédents contrôles effectués dans la Birse en amont du canal. Au terme de deux semaines d'exposition, on mesurait depuis l'entrée du canal de l'usine jusqu'au milieu de ce dernier des TEQ-OMS moyens de 0,044 ng/kg. Les teneurs mesurées précédemment en aval de la restitution industrielle et à Courrendlin étaient de 0,49 et de 0,73 ng TEQ-OMS/kg respectivement. Lors du contrôle d'efficacité de l'automne 2011, on ne mesurait plus à ces deux endroits que des TEQ-OMS de 0,043 et 0,048 ng/kg respectivement. Ces deux sites, qui étaient auparavant les plus lourdement contaminés, présentaient désormais des valeurs onze à quinze fois moins élevées. Les mesures prises pour réduire les apports de PCB dans la Birse ont donc démontré leur efficacité. Par mesure de prudence, d'autres contrôles ont été effectués après quelques mois, durant l'été et à la fin de l'automne 2012 (cf. 7.4.9 et 7.4.10).

Figure 87 : Total des i-PCB et TEQ-OMS détectés par les capteurs passifs en PDMS exposés dans la Birse entre le 15 novembre et le 2 décembre 2011



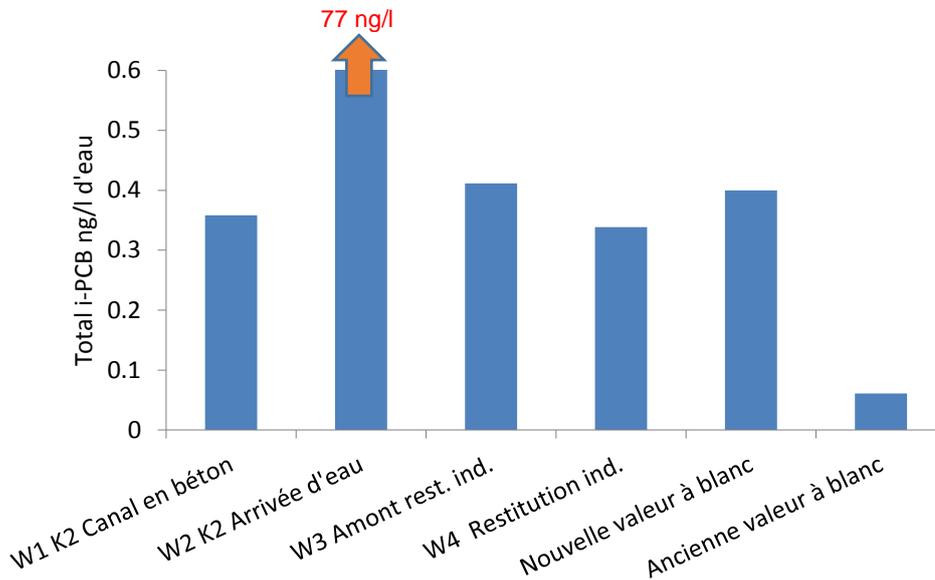
Les schémas de répartition des i-PCB trouvés dans les capteurs déployés lors des contrôles ultérieurs sont présentés à la figure 88. Très stable à partir du capteur P2, le schéma de répartition des six i-PCB est dominé par les congénères 52 et 101. Les autres congénères, à l'exception du PCB 180, sont représentés à parts à peu près égales dans l'échantillon. On ne constate plus d'augmentation de la teneur en PCB 28, comme c'était le cas précédemment pour les capteurs déployés sur les sites lourdement contaminés. Les mesures prises entretemps semblent donc avoir aussi réduit fortement les apports de ce PCB relativement hydrosoluble.

Figure 88 : Schéma de répartition des i-PCB dans les capteurs P1 à P9, exposés du 15 novembre au 2 décembre 2011 dans le canal 2 de l'usine et dans la Birse jusqu'en aval de Courrendlin



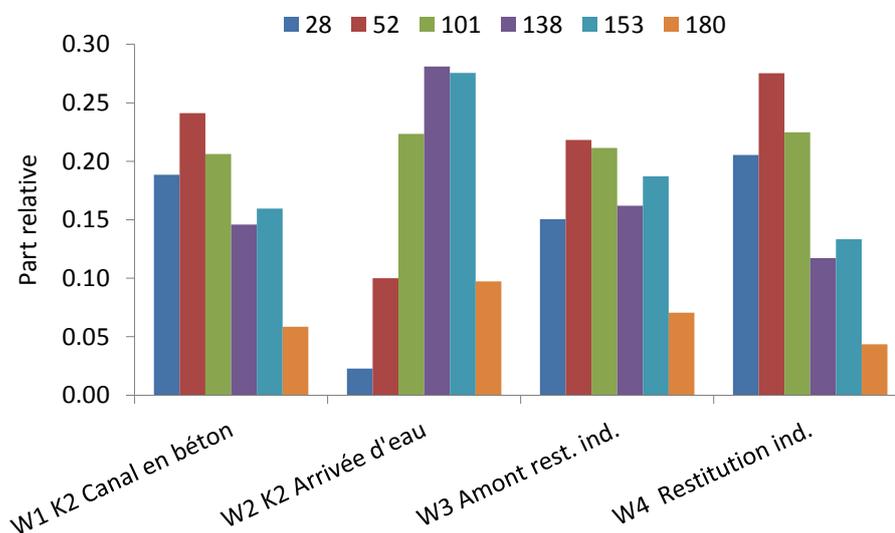
Parallèlement au déploiement des capteurs passifs, le 15 novembre 2011, des échantillons d'eau ont été prélevés dans le canal de la Birse et, là où c'était possible, dans ses affluents. Les figures et les tableaux qui suivent présentent les échantillons d'eau examinés, ainsi que deux valeurs à blanc différentes, une nouvelle et une plus ancienne. Malheureusement, à 0,4 ng/l, la nouvelle valeur à blanc correspond à une contamination aux PCB sensiblement plus élevée que l'ancienne, qui était de 0,061 ng/l. Comme le montre la figure 89, les concentrations de PCB mesurées étaient proches de la nouvelle valeur à blanc, plus élevée, qui pourrait représenter l'exception plutôt que la règle. Les valeurs à blanc utilisées jusque là pour déterminer les teneurs en PCB, pour des échantillons de 4 l, se situaient dans une plage de 0,05 à 0,1 ng/l pour le total des six i-PCB. Malgré cette valeur à blanc un peu plus élevée, on peut estimer que les concentrations de PCB dans l'eau étaient faibles et que les valeurs étaient inférieures à 0,4 ng/l. Les taux de contamination des échantillons d'eau seraient donc inférieurs à la valeur indicative de 0,6 ng/l de la CIPR. Seul l'échantillon W2, prélevé dans un canal latéral dans le tunnel, présentait un taux de contamination notable, à 77 ng/l. Cette teneur élevée pourrait toutefois ne jouer qu'un rôle mineur, étant donné que le volume d'eau concerné était très faible et courait comme un filet d'eau le long de la paroi du tunnel. Il a ainsi fallu plusieurs minutes pour prélever 2,5 l d'eau à des fins d'analyse. La teneur en PCB élevée de l'échantillon W2 confirme néanmoins une nouvelle fois la découverte de la voie de contamination, comme expliqué plus haut.

Figure 89 : Total des i-PCB mesurés dans les quatre échantillons d'eau prélevés en novembre 2011 dans le canal 2, en aval de l'usine, ainsi que dans la Birse à proximité de la restitution industrielle. La teneur trouvée dans l'échantillon W2 K2 « Arrivée d'eau » est d'environ 77 ng/l (flèche rouge).



Les échantillons W1, W3 et W4 présentait un schéma de répartition des PCB très semblable (figure 90). Les PCB 28, 52, 101, 138 et 153 étaient assez uniformément distribués, avec une part un peu moins importante de PCB 180. Comme on l'avait déjà observé pour d'autres échantillons lourdement contaminés, l'échantillon W2 présentait un déplacement en faveur des congénères fortement chlorés, soit en l'espèce les PCB 138 et 153. Comme évoqué plus haut, cette prédominance pourrait s'expliquer par la propension élevée des PCB hydrophobes à se lier aux particules. L'échantillon W2 a par ailleurs été prélevé directement sur la paroi du tunnel, ce qui a accru la proportion de particules qui s'y trouvaient.

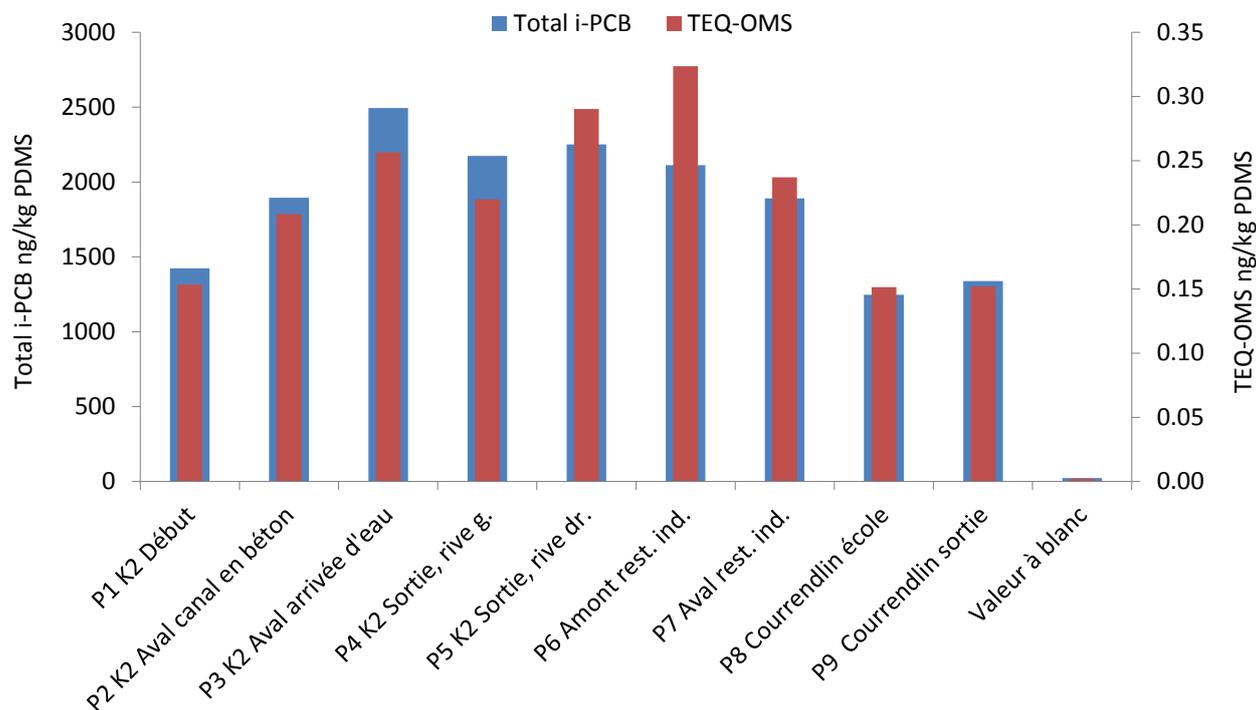
Figure 90 : Profil normalisé des i-PCB décelés dans les échantillons d'eau prélevés dans le canal 2 de l'usine ainsi qu'à proximité de la restitution industrielle, le 15 novembre 2011



7.4.9 Contrôle d'efficacité approfondi pour la Birse (juin/juillet 2012)

Un nouveau contrôle d'efficacité de la méthode des capteurs passifs en PDMS a été effectué en juin/juillet 2012. Pour ce faire, une série de capteurs ont été disposés dans le bassin versant de la Birse aux alentours de Choindez, et laissés en place trois semaines, du 25 juin au 16 juillet 2015. Les résultats sont présentés à la figure 91. Les teneurs totales en i-PCB se situaient dans une fourchette relativement étroite, comprise entre 1200 et 2500 ng/kg PDMS et dépassaient ainsi d'un facteur deux les valeurs enregistrées lors des mesures de contrôle de novembre/décembre 2011. La valeur cumulée la plus élevée pour les i-PCB a été mesurée en P3, à 2500 ng/kg. Les valeurs restaient ensuite relativement constantes, aux alentours de 2200 à 2300 ng/kg, puis diminuaient graduellement à partir de P6 en direction de Courrendlin, où elles avoisinaient 1300 ng/kg. Les valeurs élevées mesurées en été 2012 s'expliquent par la température relativement élevée du cours d'eau, et par des conditions d'écoulement légèrement différentes. Comme décrit dans la partie théorique consacrée aux capteurs passifs (cf. 4.3.4), la capacité d'absorption des capteurs est multipliée par deux à chaque palier de 10 °C. La température de l'eau mesurée au niveau des sites de prélèvement de la Birse était de 7 à 8 °C en novembre/décembre 2011, de 14 à 16 °C en juin/juillet 2012. À 0,31 m/s, la vitesse moyenne d'écoulement mesurée en été 2012 était plus élevée qu'en hiver 2012, où elle s'inscrivait à 0,24 m/s. De plus, les capteurs ont été exposés dans la Birse pendant une semaine de plus en été 2012 que pendant l'hiver 2011. Les valeurs cumulées pour les i-PCB ainsi que les TEQ-OMS de la campagne de mesures de l'été 2012 (juin/juillet) sont donc comparables avec celles de la campagne de novembre/décembre 2011. Toutes étaient largement inférieures à celles relevées en octobre 2010 dans les environs de Choindez (figure 77). Les teneurs les plus élevées enregistrées alors à proximité de l'école de Courrendlin (P9, figure 77), après seulement deux semaines d'exposition, avoisinaient les 9000 ng/kg PDMS. La valeur présentée à la figure 91, mesurée au même endroit (P8) en été 2012, était plus de sept fois inférieure, à environ 1200 ng/kg.

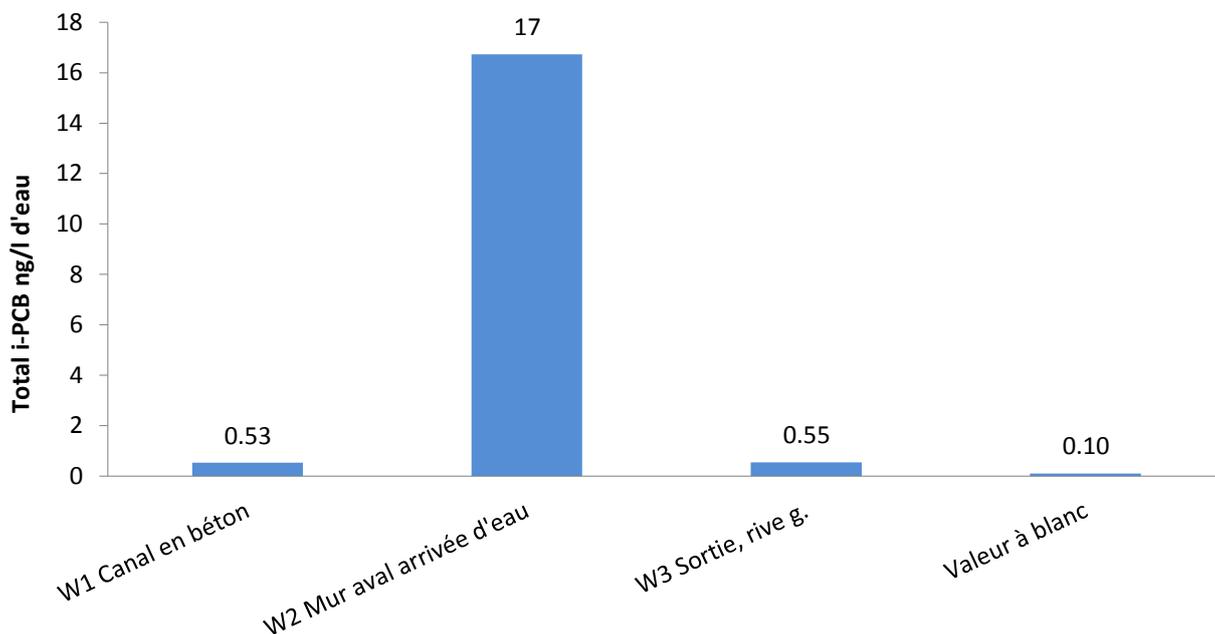
Figure 91 : Total des i-PCB et des TEQ-OMS relevés dans les capteurs passifs en PDMS exposés dans la Birse du 25 juin au 16 juillet 2012



Parallèlement aux capteurs passifs, trois échantillons d'eau ont été prélevés dans le canal 2 en aval de l'usine pour être analysés. Les résultats sont présentés à la figure 92. À 0,1 ng/l, la valeur à blanc correspondait aux attentes vu la méthode utilisée. À 0,53 et 0,55 ng/l, les échantillons W1 (Canal en béton) et W3 (Sortie canal rive gauche) ne présentaient pas des teneurs en PCB excessives, mais approchaient la valeur indicative de 0,6 ng/l de la CIPR. On pourrait toutefois encore soustraire des valeurs mesurées la valeur à blanc, soit 0,1 ng/l, ce qui donnerait des teneurs totales en i-PCB de 0,43 et 0,45 ng/l. Seul l'échantillon W2 (prélevé sur le mur à proximité de P3) présentait des teneurs significatives en PCB, avec 17 ng/l. Rappelons ici que l'échantillon contenait une part importante de particules et que la quantité d'eau qui atteignait la Birse était très faible. La collecte des 2,5 l nécessaires sur la paroi du tunnel a pris plusieurs minutes. Atteignant plusieurs m³/s, le débit de la Birse était supérieur de cinq à six ordres de grandeur, ce qui garantissait une dilution rapide des PCB provenant de cette source.

Des teneurs en i-PCB d'environ 2000 ng/kg ont été décelées dans les capteurs passifs déployés dans le canal 2 (moyenne de P1 à P5), soit environ 70 ng/capteur (1 capteur = environ 35 g). En partant d'une concentration d'i-PCB dans l'eau d'environ 0,45 ng/l, cela donne un volume global d'environ 156 l d'eau en trois semaines, soit un taux d'échantillonnage de quelque 7,5 l d'eau par jour. Cela correspond au taux d'échantillonnage décrit plus haut de 5 à 10 l d'eau par jour dans les conditions hydrologiques décrites (vitesse d'écoulement d'environ 0,25 à 0,5 m/s).

Figure 92 : Total des i-PCB dans trois échantillons d'eau prélevés en juin/juillet 2012 dans le canal 2 en aval de l'usine



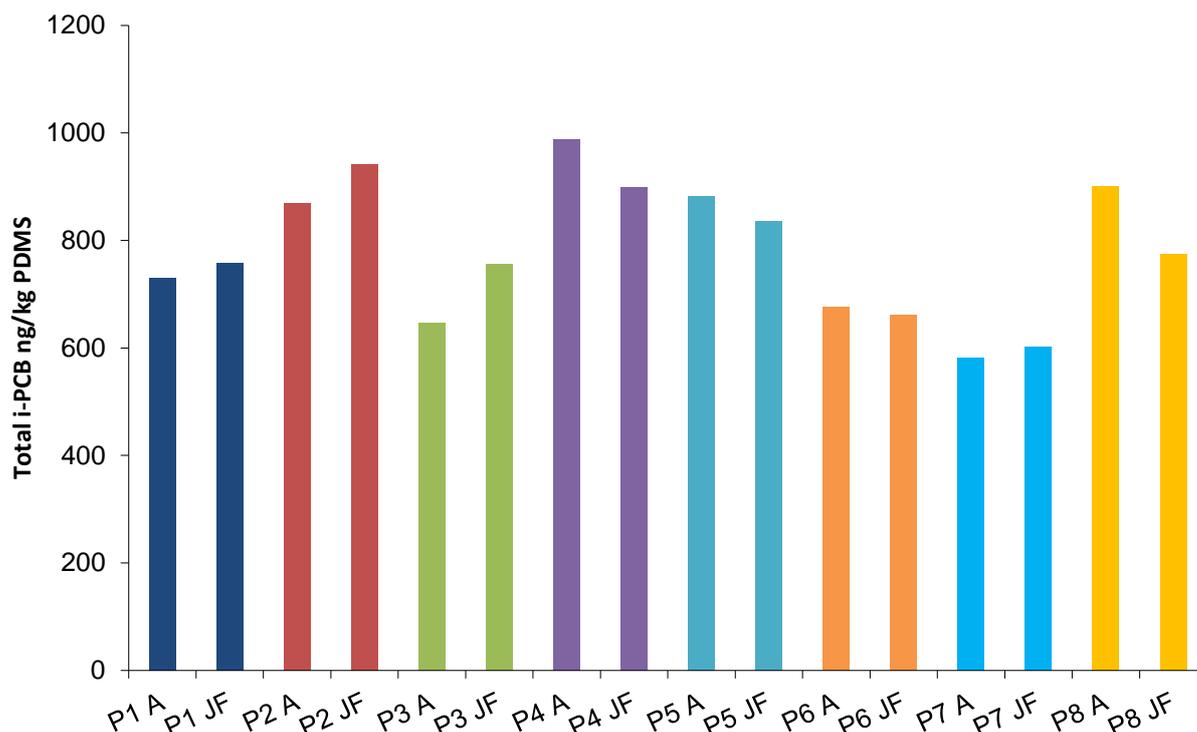
7.4.10 Contrôle d'efficacité approfondi dans la Birse (novembre/décembre 2012)

Un troisième contrôle d'efficacité de la méthode des capteurs passifs en PDMS a été effectué dans la Birse en novembre/décembre 2012. Pour ce faire, un certain nombre de capteurs ont été disposés dans le bassin versant de la Birse à proximité de Choindez, et laissés en place pendant deux semaines, du 22 novembre au 6 décembre 2012. Les résultats sont présentés à la figure 93. Pour cette campagne, on a utilisé les capteurs en PDMS de deux fabricants. Sur chaque site, on a déployé un capteur de la marque J-Flex (JF) et un autre de la marque Altecweb/AlteSil™ (A). De longueur et de largeur identiques, les capteurs présentaient également la même épaisseur (1 mm). Ils ont été placés côte à côte dans le courant (fixation à l'aide de blocs de béton), de manière à réduire au minimum les différences dans les conditions d'écoulement. Les résultats sont présentés aux figures 93 et 94. Comme le montre la figure 93, les résultats livrés par les deux capteurs ne diffèrent que faiblement. L'écart moyen est de 7,5 % ($\pm 4,4$), et l'écart maximum relevé entre deux mesures de 14 %. La bonne concordance des résultats montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux matériaux et que l'on peut donc utiliser indifféremment l'un ou l'autre. Le matériau de la marque AlteSil™ présente toutefois l'avantage d'être décrit dans diverses publications scientifiques.

Les teneurs totales en i-PCB mesurées sur les huit sites se situaient dans une étroite fourchette comprise entre 580 ng/kg (P7 A) et 990 ng/kg (P4 A), soit une moyenne de 780 ± 120 ng/kg. Ces faibles teneurs en PCB sont quasi identiques à celles relevées en novembre/décembre 2011 (figure 87). On enregistrait alors des teneurs totales comprises entre 340 et 1400 ng/kg, soit une moyenne de 770 ng/kg (± 320). Comme constaté dans le cas de l'Aar, moyennant des conditions d'échantillonnage comparables (saison, température

de l'eau, hydrologie), les capteurs passifs en PDMS permettent d'assurer une bonne reproductibilité des résultats dans le cadre du monitoring des cours d'eau.

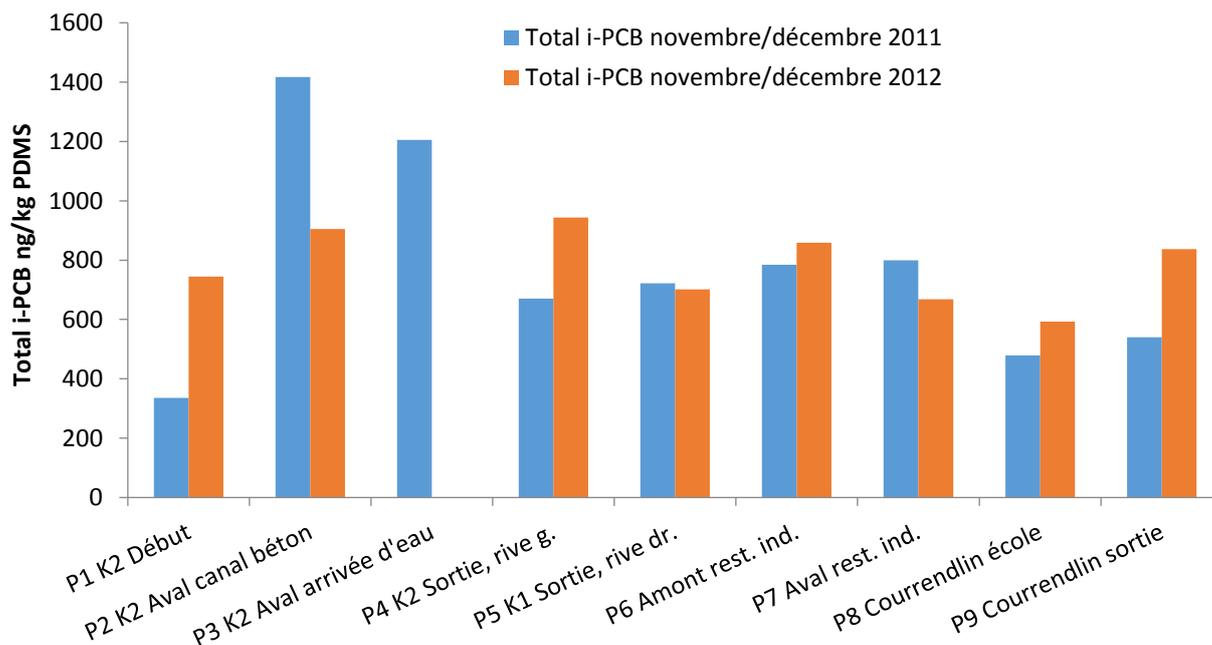
Figure 93 : Total des i-PCB dans les capteurs passifs en PDMS exposés dans la Birse du 22 novembre au 6 décembre 2012. Chaque couleur correspond à un site d'échantillonnage. Le segment de gauche correspond au matériau de l'entreprise Altecweb/AlteSil™ (A), celui de droite au matériau fourni par J-Flex (JF).



La figure 94 présente les résultats des deux campagnes d'échantillonnage menées à l'aide de capteurs passifs en novembre/décembre 2011 et 2012, sous la forme de teneurs totales en i-PCB. On n'a pas disposé de capteur en P3 en novembre 2012. Comme mentionné précédemment, les deux séries de mesures livrent des résultats très similaires. Globalement, on peut en conclure qu'en conditions hivernales et pour une exposition de deux semaines, la concentration en PCB mesurée par les capteurs passifs déployés dans la Birse (près de Choindex) avoisine 700 à 800 ng/kg. Les valeurs relevées en 2011 et 2012 sont plus de dix fois inférieures à la valeur la plus élevée de 9000 ng/kg relevée en octobre/novembre 2010 à proximité de l'école de Courrendlin et du moulin des Roches, après une même durée d'exposition (figure 77). Les TEQ-OMS mesurés lors des deux contrôles ultérieurs montrent eux aussi un tableau similaire (figure 95). Les TEQ-OMS relevés en novembre/décembre 2011 sont compris entre 0,030 et 0,092 ng/kg, avec une moyenne de 0,056 ng/kg ($\pm 0,019$). Un an plus tard, les TEQ-OMS s'inscrivaient entre 0,049 et 0,085 ng/kg, pour une moyenne de 0,065 ng/kg ($\pm 0,011$). Par rapport aux taux de contamination sensiblement plus élevés enregistrés dans la Birse en octobre/novembre 2010 (figure 78), soit un TEQ-OMS de 0,73 ng/kg (Courrendlin école/Moulin de Roches), les taux mesurés les deux années suivantes

avaient été divisés au minimum par dix. Les contrôles approfondis de 2012 ont eux aussi montré que les taux de contamination à proximité de Choindez avaient sensiblement diminué, et que valeurs constatées en novembre/décembre 2011 s'étaient maintenues.

Figure 94 : Total des i-PCB relevés dans les capteurs passifs en PDMS en novembre/décembre 2011 par rapport à la campagne de mesures de novembre/décembre 2012. Pour les données de novembre/décembre 2012, on a utilisé pour chaque site les moyennes des deux types de matériaux (J-Flex et AlteSil™).



En plus des capteurs passifs, on a analysé des échantillons d'eau prélevés dans le canal 2 en aval du site industriel et à Courrendlin/en aval de Courrendlin. Quatre échantillons ont été prélevés le 22 novembre, deux autres le 6 décembre 2012. Les résultats sont présentés à la figure 96. Le volume d'eau collecté était de 2,8 l pour les échantillons W1 et W6, de 5 l environ pour les autres. C'est la raison pour laquelle deux valeurs à blanc sont représentées dans la figure 96, une pour chaque volume analysé. La valeur à blanc pour le cumul des i-PCB se situe à 0,027 et 0,048 ng/l. Les six échantillons présentaient des teneurs en PCB comprises entre 0,081 (W3) et 0,19 ng/l (W2), soit trois à sept fois plus que la valeur à blanc pour les échantillons de 5 l (W2 à W5) et 2,5 à 3,3 plus pour ceux de 2,8 l (W1 et W6). La contamination moyenne par les i-PCB était, sans déduction de la valeur à blanc, de 0,13 ng/l ($\pm 0,040$). Considérée comme modérée, elle est presque cinq fois inférieure aux valeurs cibles prescrites par la CIPR pour le total des i-PCB (0,6 ng/l).

Figure 95 : TEQ-OMS relevés dans les capteurs passifs en PDMS en novembre/décembre 2011, par rapport à la campagne de mesures de novembre/décembre 2012. Pour les données de novembre/décembre 2012, on a utilisé pour chaque site les moyennes des deux types de matériaux (J-Flex et AlteSil™).

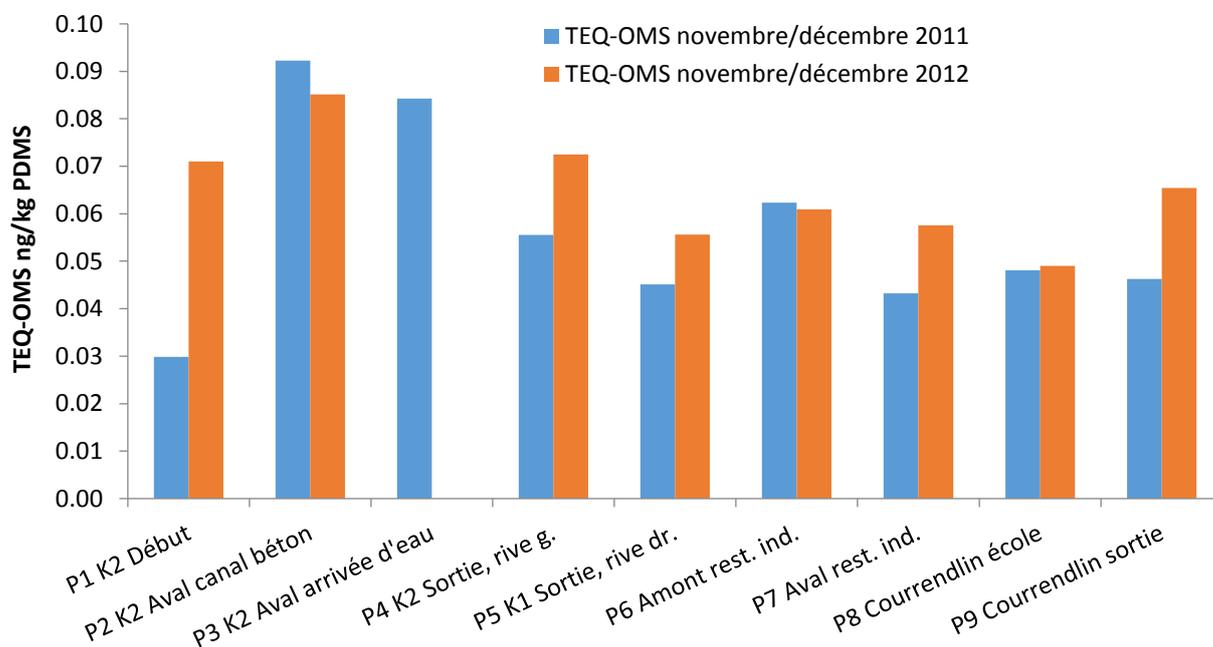
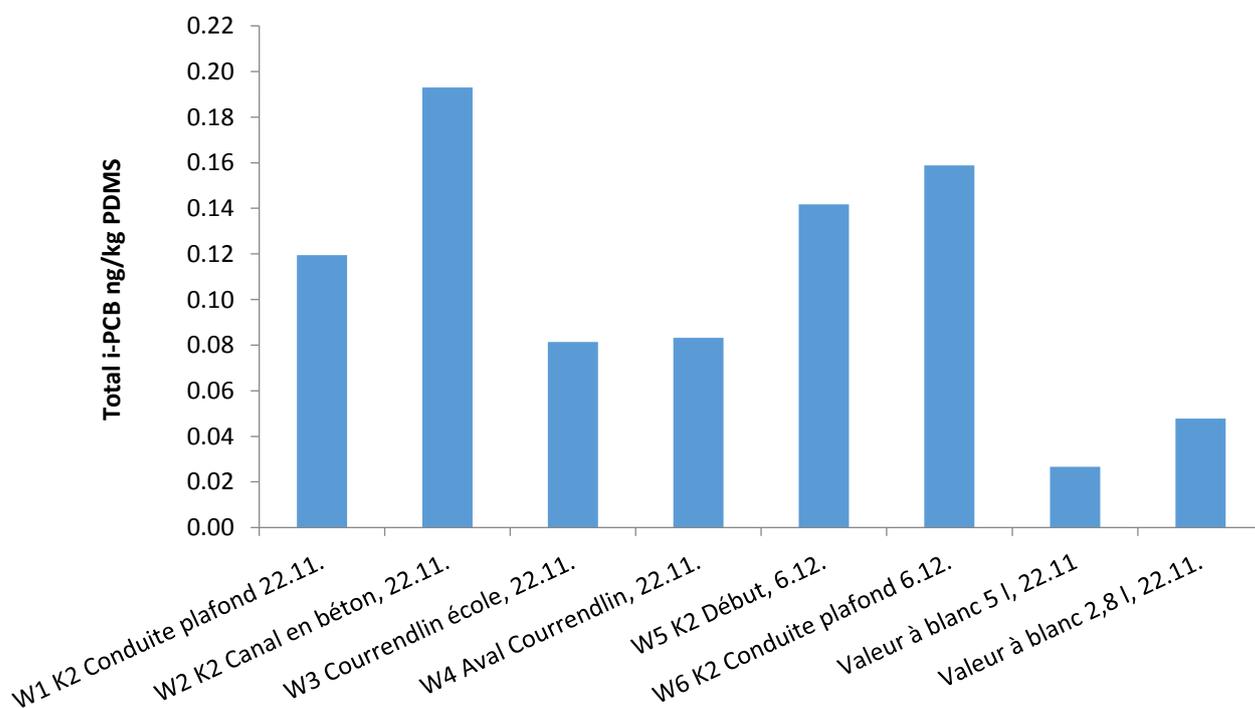
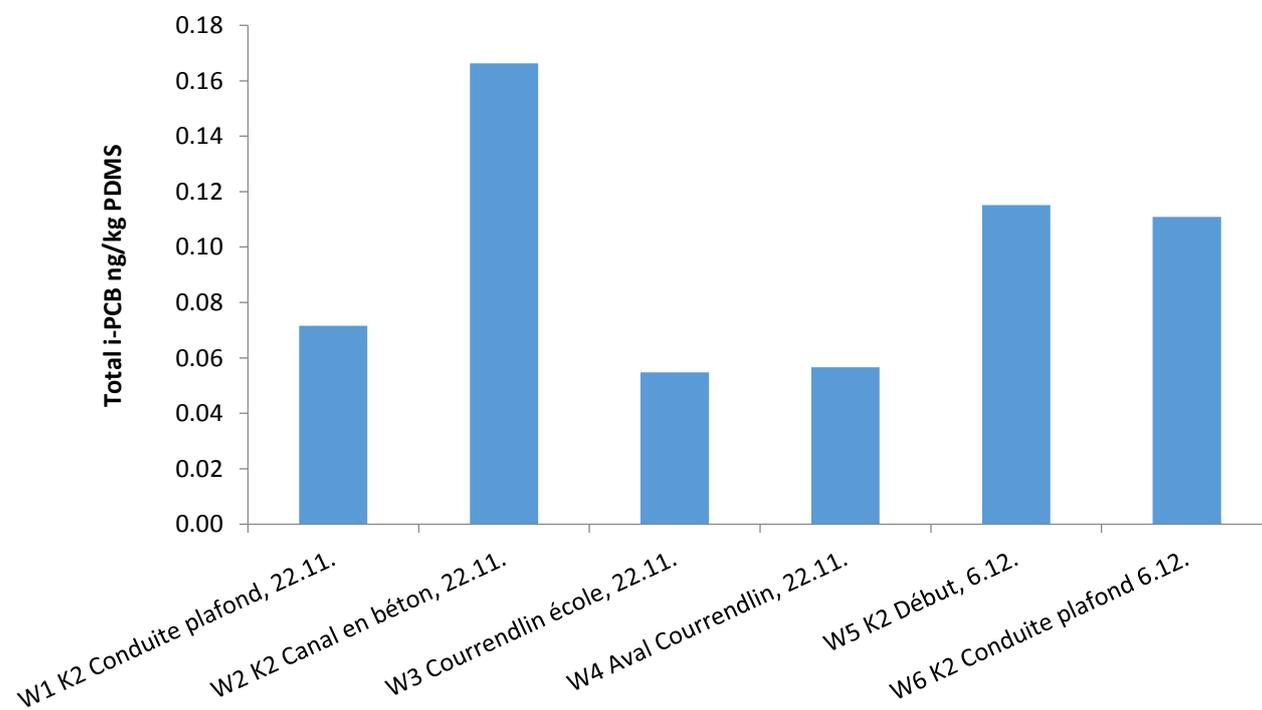


Figure 96 : Total des i-PCB dans les échantillons d'eau prélevés dans la Birse le 22 novembre et le 6 décembre 2012, comparé aux valeurs à blanc correspondantes



Les résultats, après déduction de la valeur à blanc, sont représentés à la figure 97 pour ces mêmes échantillons. Une fois soustraite la valeur à blanc, les teneurs totales en i-PCB se situent entre 0,055 et 0,17 ng/l. La moyenne s'établit à 0,096 ng/l ($\pm 0,040$), soit près de six fois moins que les valeurs cibles définies par la CIPR. Les concentrations d'i-PCB dans l'eau permettent de déterminer le taux d'échantillonnage des capteurs passifs. Avec une concentration moyenne de 780 ng/kg (novembre/décembre 2012), on peut considérer qu'un capteur passif d'environ 35 g accumule environ 27 ng d'i-PCB. Pour une concentration de 0,096 ng/l, le volume d'eau échantillonné par le capteur pendant une durée d'exposition de deux semaines peut être estimé à environ 280 l, soit un taux d'échantillonnage d'environ 20 l par jour dans les conditions environnementales observées. Si l'on ne soustrait pas la valeur à blanc, le taux d'échantillonnage est de l'ordre de 15 l par jour. Si cette valeur (15 à 20 l/jour) est relativement plus élevée que les taux d'échantillonnage décrits plus haut (5 à 10 l/jour), c'est parce que le calcul a été effectué avec des teneurs en i-PCB relativement basses (0,1 ng/l environ). Dans la mesure où l'analyse des échantillons d'eau prélevés dans les cours d'eau reflète une situation à un moment donné (instantané), les concentrations réelles pourraient être entre deux et cinq fois supérieures.

Figure 97 : Total des i-PCB dans les échantillons d'eau prélevés dans la Birse le 22 novembre et le 6 décembre 2012, après déduction des valeurs à blanc correspondantes



7.4.11 Mesures ultérieures dans la Birse (2014/2015)

Pour identifier l'état de la Birse quelques années après la mise en œuvre des mesures prises pour réduire les rejets de PCB, des échantillons de poisson (truites et chabots) ont été prélevés et analysés entre octobre 2014 et avril 2015 dans les cantons de Berne, du Jura et de Bâle-Campagne. En outre, des capteurs passifs en PDMS ont été exposés vers la fin du mois de mars 2015 pendant environ 22 jours entre Reconvilier et Münchenstein dans la Trame, la Birse, la Lützel et la Lüssel pour déterminer la présence de PCB dans la phase aqueuse. Des échantillons instantanés d'eau de la zone de l'ancienne source ponctuelle ainsi que des deux affluents Lützel et Lüssel ont également été analysés pour leur teneur en PCB.

Toutes les teneurs en PCB des poissons étudiés étaient bien inférieures à la CM de 6,5 pg TEQ-OMS₂₀₀₅/g PF (jusqu'en 2011 : 8 pg TEQ-OMS₁₉₉₈/g PF) ou 75 ng i-PCB/g PF. La moyenne de tous les échantillons (n=42) était $2,1 \pm 0,9$ pg TEQ-OMS₂₀₀₅/g PF ($2,8 \pm 1,3$ pg TEQ-OMS₁₉₉₈/g PF) ou 25 ± 13 ng i-PCB/g PF. Les concentrations des capteurs passifs exposés dans la Birse se situaient dans une plage d'environ 580 à 1600 ng/kg PDMS. La moyenne s'établit à 1000 ng/kg PDMS. La valeur la plus basse de 580 ng/kg PDMS était mesurée dans le capteur passif de Courrendlin. Remarquablement, c'était peu en amont de ce site d'échantillonnage que les concentrations les plus élevées, environ 8700 ng/kg PDMS (durée d'exposition de deux semaines seulement), avaient été mesurées lors de la campagne d'échantillonnage de 2010. Les concentrations mesurées dans la Trame étaient légèrement inférieures à la moyenne de la Birse alors que celles de la Lüssel étaient légèrement supérieures à cette moyenne. La concentration mesurée dans la Lützel était très basse (360 ng/kg PDMS). Les concentrations mesurées dans l'eau autour de Choindez au moyen d'échantillonneurs actifs se situaient dans une plage de 0,23 et 0,80 ng/l (somme des six i-PCB dans la phase dissoute et particulaire). La moyenne était $0,43 \pm 0,17$ ng/l et donc inférieures à la valeur indicative de la CIPR de 0,6 ng/l.

Bibliographie

Åberg A., MacLeod M., Wiberg K. 2008: Physico-Chemical Property Data for Dibenzo-*p*-dioxin (DD), Dibenzofuran (DF), and Chlorinated DD/Fs: A Critical Review and Recommended Values. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37, 1997–2008.

Ballschmiter K., Bacher R. 1996: Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

Barceló, D. (Ed.) 1993: Environmental Analysis. Techniques, Applications and Quality Assurance. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Bogdal C., Schmid P., Kohler M., Müller C.E., Iozza S., Bucheli T.D., Scheringer M., Hungerbühler K. 2008: Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6817–6822.

Bühler F., Gloor R. 2010: Méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement OFEV, Berne, p. 72.

Carere M., Dulio V., Hanke G., Polesello S. 2012: Guidance for sediment and biota monitoring under the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry* 36, 15–24.

Commission européenne 2000: Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Commission européenne 2010: WFD-CIS Guidance Document No. 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. p. 74.

Crine, J.-P. (Ed.) 1988: Hazards, Decontamination and Replacement of PCB a Comprehensive Guide. Plenum Press, New York and London.

Estoppey N., Omlin J., Schopfer A., Esseiva P., Vermeirssen, E.L.M., Delémont O., De Alencas-tro L.F. 2015: Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of PCBs point sources in rivers. *Chemosphere* 118, 268–276.

Flück R. 2012: Surveillance de la qualité des sédiments en Suisse – Etat actuel des méthodes disponibles et mise en place de recommandations. Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée Ecotox, Lausanne.

Gourlay C., Miegge C., Noir A., Ravelet C., Garric J., Mouchel, J.-M. 2005: How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 61, 1734–1739.

Harman C., Bøyum O., Thomas K.V., Grung M. 2009: Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2324–2332.

Holler S., Schäfers C., Sonnenberg J. 1996: Umweltanalytik und Ökotoxikologie. Springer Verlag Berlin-Heidelberg.

Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. 1993: Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489–2496.

Huckins J.N., Petty J.D., Booij K. 2006: Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer, New York.

Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F.V., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. 2002: Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85–91.

Huckins J.N., Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Gibson V.L., Gala W.R., Echols K.R. 1999: Determination of uptake kinetics (Sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3918–3923.

Huckins J.N., Tubergen M.W., Manuweera G.K. 1990: Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533–552.

Jones C.J., Taft R.A. 2001: Sediment Sampling Guide and Methodologies. OHIO EPA, pp. 1–36.

Kralik M. 1999: A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Appl. Geochem.* 14, 807–816.

Kramer N.I., van Eijkeren J.C.H., Hermens J.L.M. 2007: Influence of albumin on sorption kinetics in solid-phase microextraction: consequences for chemical analyses and uptake processes. *Anal. Chem.* 79, 6941–6948.

Kwon J.-H., Kim M.-J., Kim S.-J. 2012: Development of a new time-integrative sampler using in situ solvent extraction. *Chemosphere* 86, 190–197.

Mayer P., Fernqvist M.M., Christensen P.S., Karlson U., Trapp S. 2007: Enhanced Diffusion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Artificial and Natural Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6148–6155.

Mayer P., Karlson U., Christensen P.S., Johnsen A.R., Trapp S. 2005: Quantifying the effect of medium composition on the diffusive mass transfer of hydrophobic organic chemicals through unstirred boundary layers. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6123–6129.

Neumann J. 1941: Distribution of the ratio of the mean square successive difference to the variance. *The Annals of Mathematical Statistics* 13, 445–447.

Oehme M. 1998: Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg-Berlin.

Oehme M. 2000: Système d'assurance de la qualité – Analyse des PAH, des PCB et des dioxines dans les sols. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement OFEV, Berne, p. 27.

Oehme M. 2003: Instructions. Analyse des biphényles polychlorés dans les sols par GC/MS. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement OFEV, Berne, p 26.

Ongley E. 1996: Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes; Chapter 13 – Sediment Measurements. In: Richard, B.J.a.B. (éd.). PNUE/OMS.

OSPAR 1999: JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Biota. OSPAR Commission.

Parker A., Bergmann H., Heininger P., Leeks G.J., Old G.H. (Eds.) 2007: Sampling of sediments and suspended matter. Sustainable Management of sediments Resources: Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. Elsevier.

PNUE 2010: Inventories of PCBs the place to start. PEN Magazine. PNUE.

Quevauviller P., Maier E.A., Griepink B. (Eds.) 1995: Quality Assurance For Environmental Analysis. Method Evaluation within the Measurements and Testing Programme (BCR). Elsevier Science B.V. Amsterdam, Amsterdam.

Richardson B.J., Lam P.K.S., Zheng G.J., McClellan K.E., De Luca-Abbott S.B. 2002: Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin* 44, 1372–1379.

Robertson L.W., Hansen L.G. (Editors 2001): PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects. University Press of Kentucky, eds. University Press of Kentucky, ISBN 0-8131-2226-0.

Rusina T.P., Smedes F., Klanova J. 2010a: Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 1803–1810.

Rusina T.P., Smedes F., Koblizkova M., Klanova J. 2010b: Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.* 44, 362–367.

Schmid P., Bogdal C., Blüthgen N., Anselmetti F.S., Zwyssig A., Hungerbühler K. 2011: The missing piece: sediment records in remote mountain lakes confirm glaciers being secondary sources of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 45, 203–208.

Schmid P., Gujer E., Degen S., Zennegg M., Kuchen A., Wüthrich C. 2002: Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in food of animal origin. The Swiss dioxin monitoring program. *J. Agric. Food Chem.* 50, 7482–7487.

Schmid P., Zennegg M., Holm P., Pietsch C., Brühshweiler B., Kuchen A., Staub E., Tremp J. 2010: Polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux en Suisse. Données concernant la contamination des poissons et des eaux par les PCB et les dioxines: évaluation de la situation. In: Office fédéral de l'environnement (éd.), Connaissance de l'environnement n° 1002. Office fédéral de l'environnement OFEV, Berne.

Smedes F., Geertsma R.W., van der Zande T., Booij K. 2009: Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7047–7054.

Smedes F. 2007: Chapter 19 Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. pp. 407–448.

Södergren A. 1987: Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 21, 855–859.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld, A.T.C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T. 1998: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106, 775–792.

Van der Voet J. 2008: Passive sampling of polar compounds: development of a performance reference system. Département de chimie environnementale, département de toxicologie environnementale Toxicology. EPF, Zurich, p. 64.

Vermeirssen, E.L.M., Asmin J., Escher B.I., Kwon J.-H., Steimen I., Hollender J. 2008: The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore™ SDB-RPS disks. *J. Environ. Monit.* 10, 119 -128.

Vermeirssen, E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I. 2009: Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. *Water Research* 43, 903–914.

Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler C., Escher B.I., van der Voet J., Hollender J. 2012: Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759–6766.

Vrana B., Mills G.A., Allan I.J., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Greenwood R. 2005: Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends Anal. Chem.* 24, 845–868.

Zennegg M., Kohler M., Hartmann P.C., Sturm M., Gujer E., Schmid P., Gerecke A.C., Heeb N.V., Kohler H.-P.E., Giger W. 2007: The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* 67, 1754–1761.